



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Física

**CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO LIMIAR  
LASER DE SISTEMAS ESPALHADORES COM GANHO**

**EMERSON DE LIMA**

Tese de Doutorado

João Pessoa - Paraíba  
26 de maio de 2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO LIMIAR LASER DE  
SISTEMAS ESPALHADORES COM GANHO**

por

**Emerson de Lima**

*Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física  
do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba  
como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.*

**Área de Concentração:** *Física da Matéria Condensada*

**Subárea:** *Óptica Não Linear*

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira - DF/UFPB (Orientador)

Prof. Dr. Fernando Jorge S. Moraes - DF/UFPB

Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio - DQ/UFPB

Prof. Dr. Leonardo de Souza Menezes - DF/UFPE

Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos - IF/UFAL

L732c Lima, Emerson de.  
Caracterização experimental do limiar laser de sistemas espalhadores com ganho  
/ Emerson de Lima. -- João Pessoa: [s.n.], 2010.  
130 f. : il.  
Orientador: Paulo Cesar de Oliveira.  
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN.  
  
1.Física. 2.Laser aleatório. 3.Amplificação da luz. 4.Agregados moleculares.

UFPB/BC

CDU: 53(043)



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Física

### DECLARAÇÃO DE TITULAÇÃO

A Comissão Examinadora que abaixo assina este documento, reunida no dia 26 de maio de 2010, na Sala de Reuniões do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, **aprova** o Sr. **Emerson de Lima** na defesa de sua tese intitulada "*Caracterização experimental do limiar laser de sistemas espalhadores com ganho*".

João Pessoa, 26 de maio de 2010

*Fernando Moraes*

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio  
Moraes  
(UFPB)

*Paulo César de Oliveira*

Presidente (Orientador)  
Prof. Dr. Paulo César de Oliveira  
(UFPB)

*Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio*

Prof. Dr. Ercules Epaminondas de  
Sousa Teotonio  
(UFPB)

*Pedro Valentim dos Santos*

Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos  
(IF/UFAL)

*Leonardo de Souza Menezes*

Prof. Dr. Leonardo de Souza Menezes  
(UFPE)



(Co-orientador) ---  
(---)

## **Dedicatória**

*O tempo que estive em João Pessoa marcou um período de muito esforço, trabalho e determinação. Não apenas para mim, mas para toda a minha família. Aproveito esta oportunidade para agradecer: À minha querida esposa Jô, pelo incentivo, pela confiança, e apoio nos momentos difíceis; aos meus pais, Airton e Vera, pelo esforço e dedicação que tiveram para que eu pudesse estudar.*

# Agradecimentos

Nenhum trabalho é realizado sem o apoio. Agradeço à CAPES/CNPq pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Paulo Cesar de Oliveira pela orientação, pela liberdade que tive para realizar e discutir experimentos, propor idéias durante o tempo que estive sob sua orientação. Também agradeço pela sua amizade durante todos estes anos de convivência.

Ao Prof. Rubens Silva, meu grande amigo e colega de pós-graduação, pela amizade, pelos ensinamentos e por sempre me incentivar nos trabalhos.

Aos amigos que fizeram parte do LONL: Alberto, Alessio, Christian, Daniel e Maxwell pela ajuda no laboratório e na interpretação dos resultados, e pelos momentos de alegria e descontração.

Aos amigos do grupo de Física Atômica e Lasers, pelas conversas e pela amizade.

Aos amigos do *famoso cafezinho*, Prof. Orlando, Prof. Luimar, Yuri e Cesar.

Aos amigos e técnicos do laboratório de física: Bruno, Eduardo, Manuel, Marcelo e Yuri pelo suporte técnico e por sempre estarem dispostos a ajudar.

Ao Departamento de Física que deu todo o suporte para que este trabalho fosse realizado.

Aos professores das disciplinas que cursei na Pós-Graduação e na Graduação na UFPB, na UFSCar e na UEPG, obrigado pelos ensinamentos.

Aos corpo docente do curso de Física UFAL-Campus Arapiraca pelo apoio, pelo incentivo para que eu pudesse terminar este trabalho.

*A todas as pessoas, cujos os nomes não constam nesta lista, mas de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.*

# *Resumo*

Esta Tese apresenta estudos experimentais sobre a emissão laser de meios espalhadores com ganho. Analisamos as propriedades de emissão para duas configurações: na primeira, usamos o *random laser* convencional: meio de ganho, partículas espalhadoras e solvente álcool; na segunda usamos o *random laser* em soluções aquosas mais o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Assim, a configuração do novo sistema torna-se: meio de ganho, partículas espalhadoras e solvente água deionizada mais SDS. Para ambas configurações, caracterizamos o limiar laser em função das propriedades macroscópicas do sistema, tais como: densidade de partículas ( $\rho$ ), concentração de corante (C), solvente utilizado e concentração de SDS ( $C_S$ ).

Na primeira configuração, investigamos experimentalmente a influência da densidade de espalhadores e da concentração molar de corante no limiar laser de meios espalhadores com ganho. As amostras usadas em nossos experimentos são preparadas com corante laser de rodamina B diluída em metanol contendo nanopartículas espalhadoras de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ). Observamos a emissão *random laser* bombeando as amostras com o segundo harmônico de um laser pulsado Nd:YAG. Os espectros foram capturados variando várias ordens de magnitude da densidade de espalhadores, da concentração de corante e da energia do pulso de bombeamento. Fizemos estudos sistemáticos da largura de linha de emissão em função da densidade de espalhadores, onde observamos que o limiar laser decresce com o aumento da densidade de espalhadores, seguindo uma dependência de lei de potência. Este fato reflete no aumento da realimentação de luz, levando a uma menor perda e maior amplificação. Também foi verificado que o comportamento de lei de potência ocorre para qualquer concentração de corante fixa, com expoentes variando de  $-2/3$  a zero, o que corresponde a situações de concentrações de corante extremamente baixas ( $10^{-5}$  Mol/L) e extremamente altas ( $10^{-2}$  Mol/L), respectivamente.

Na segunda configuração, mostramos a eficiência da ação laser para meios espalhadores com ganho em soluções aquosas, em que o meio de ganho utilizado foi a rodamina 6G (Rh-6G) diluída em água deionizada, contendo partículas espalhadoras de alumina ( $Al_2O_3$ ) e surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). O principal efeito



do SDS é inibir a formação de agregados que extingue a fluorescência do corante. Os experimentos mostram que a eficiência do *random laser* em soluções aquosas pode ser tão elevada como a apresentada pelas soluções de etanol, quando a concentração de SDS está acima da concentração micelar crítica (CMC). Mostramos também que o limiar de laser do *random laser* é inversamente proporcional à concentração de SDS. Partículas de alumina ( $Al_2O_3$ ) são usadas em vez de rutilo ( $TiO_2$ ), por causa da forte degradação do corante que ocorre na superfície das partículas de rutilo.

# *Abstract*

This thesis presents experimental studies on the laser emission of scattering gain media. We analyze the emission properties of two configurations. At first, we use the typical random laser: gain medium, nanoparticle scatterers and alcohol solvent; the second used the random laser in aqueous solutions with the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), so the new system becomes: gain medium, nanoparticle scatterers and deionized water solvent with SDS. For both configurations, we have characterized the laser threshold according to the macroscopic properties of the system, such as particle density ( $\rho$ ), dye concentration ( $C$ ), solvent used and SDS concentration ( $C_S$ ).

In the first configuration, we experimentally investigate the influence of the scatterers density and molar dye concentration on the lasing threshold in scattering random media with gain. The samples used in our experiments were prepared with Rhodamine B laser dye diluted in methanol containing  $TiO_2$  nanoparticle scatterers. To observe the random laser emission, we have pumped the samples with the second harmonic of a pulsed Nd:YAG laser, and the spectra were taken by varying the particle density, dye concentration and energy of the pumping pulse over several orders of magnitude. From systematic studies of the emission linewidth as a function of the scatterers density, we found that the lasing threshold decreases with the increase of the scatterers density, following a power law dependence. This fact reflects the increase of the light feedback, leading to a lower loss and higher amplification. We also verified that the power law behavior occurs for any fixed dye concentration, with exponents varying from  $-2/3$  to zero, corresponding to situations from extremely low to extremely high concentrated dye solutions, respectively.

In the second configuration, we show efficient random laser action of rhodamine 6G (R6G) in aqueous solutions containing alumina scattering particles and the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS). The main effect of SDS is to inhibit the formation of aggregates that quenches the laser dye fluorescence. The experiments show that random laser efficiencies from aqueous solutions may be as high as that presented by ethanolic solutions when the SDS concentration is above the critical

micelle concentration (CMC). We also show that the random laser threshold is inversely proportional to the SDS concentration. Alumina ( $Al_2O_3$ ) particles are used instead of rutile ( $TiO_2$ ) because of strong dye degradation that occurs at the surface of the rutile particles.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Motivação . . . . .	5
1.2	Estrutura da Tese . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Introdução a física de lasers</b>	<b>7</b>
2.1	Introdução . . . . .	7
2.2	Características básicas . . . . .	9
2.2.1	Limiar laser . . . . .	12
2.2.2	Equações de taxa . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Generalidades sobre corantes orgânicos</b>	<b>18</b>
3.1	Introdução . . . . .	18
3.2	Características básicas dos corantes . . . . .	19
3.3	Rodaminas . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Sistemas micelares</b>	<b>26</b>
4.1	Surfactantes . . . . .	26
4.1.1	Classificação dos surfactantes . . . . .	27
4.2	Comportamento dos surfactantes em solução . . . . .	28
4.3	Concentração micelar crítica (CMC) . . . . .	32
<b>5</b>	<b>Random Lasers</b>	<b>34</b>
5.1	Introdução . . . . .	34
5.2	Características Gerais . . . . .	38
5.3	Conceitos teóricos . . . . .	40

5.3.1	Parâmetros característicos do sistema . . . . .	43
5.3.2	Limiar laser de sistemas espalhadores com ganho . . . . .	47
<b>6</b>	<b>Formação de agregados em corantes de Rodamina</b>	<b>51</b>
6.1	Introdução . . . . .	51
6.2	Soluções aquosas de Rodamina (Rh-6G) . . . . .	56
<b>7</b>	<b>Descrição experimental</b>	<b>58</b>
7.1	Introdução . . . . .	58
7.2	Materiais utilizados . . . . .	58
7.2.1	Meio de ganho . . . . .	58
7.2.2	Meio de espalhador . . . . .	59
7.3	Preparação das Soluções . . . . .	60
7.3.1	Soluções de Rh-B com partículas de $TiO_2$ . . . . .	61
7.3.2	Caracterização dos parâmetros do sistema . . . . .	62
7.3.3	Soluções de Rh-6G + SDS com espalhadores . . . . .	64
7.4	Montagem Experimental . . . . .	66
<b>8</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>69</b>
8.1	Emissão de meios espalhadores com ganho . . . . .	69
8.1.1	Influência da concentração do corante na emissão Random Laser	71
8.1.2	Efeitos da variação da densidade de espalhadores no limiar laser	79
8.1.3	Eficiência da emissão <i>Random Laser</i> em soluções aquosas . . .	91
8.1.4	Efeitos do SDS na formação de agregados em rodamina 6G . .	100
<b>9</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>106</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>109</b>

# Lista de Figuras

2.1	Esquema do primeiro laser, onde o meio ativo era um cristal de rubi dopado com $Cr^{3+}$ . M1 e M2 são espelhos refletoras. . . . .	8
2.2	Ilustração esquemática dos três processos radiativos decorrentes da interação radiação-matéria, absorção (a), emissão espontânea (b) e emissão estimulada (c). . . . .	9
2.3	Esquema de um laser, o meio ativo (G) é fixado no interior da cavidade formada por dois espelhos (M1 e M2), sendo que um transmite parcialmente a luz para o exterior. A realimentação é produzida pelos espelhos. O meio de ganho é bombeado por uma fonte externa de bombeamento (PS). O resultado é um feixe coerente de luz, com uma pequena largura de linha espectral [15]. . . . .	11
2.4	Dependência do estado estacionário com o número de fótons ( $q$ ) e a inversão de população ( $N_1$ ) em função da taxa de bombeio ( $P$ ), $P_{th}$ é o limiar laser e $N_{th}$ é o valor da inversão acima do limiar [15]. . . . .	15
2.5	Número de fótons ( $q$ ) em função da taxa de bombeamento ( $P$ ), mostrando a dependência do limiar laser $P_{th}$ com o parâmetro $\beta$ , que determina o valor da intensidade limiar [15]. . . . .	17
3.1	Esquema dos dois tipos de ligações entre os orbitais da molécula de corante. . . . .	20
3.2	Intensidade de emissão normalizada para espectros de absorção (a) e fluorescência (b) e emissão laser (c). Corante rodamina B dissolvido em etanol na concentração molar de $1 \times 10^{-4}$ mol/L. . . . .	21
3.3	Esquema do diagrama de níveis de energia típicos para uma molécula de corante em solução, apresentando os estados singletos e tripleto. . . . .	22

3.4	Estrutura química da rodamina B [53]. . . . .	24
3.5	Estrutura química da rodamina 6G [53]. . . . .	25
4.1	Estrutura química de uma molécula anfifílica, o composto Dodecil Sulfato de Sódio (SDS). . . . .	27
4.2	Estrutura molecular de surfactantes típicos [24]. . . . .	28
4.3	Esquema de um arranjo experimental para medir espalhamento da luz por uma solução [25]. . . . .	29
4.4	Intensidade de luz espalhada em função da concentração de surfactante em soluções aquosas. . . . .	30
4.5	Esquematização do comportamento das moléculas de surfactante em solução aquosa com o aumento da concentração [25]. . . . .	31
4.6	Esquematização do comportamento das moléculas de surfactante em solução aquosa com o aumento da concentração [24]. . . . .	32
4.7	Representação esquemática de diversos agregados formados por moléculas anfifílicas [26]. . . . .	33
5.1	Esquema do sistema Random Laser, com o meio de ganho e as partículas espalhadoras distribuídas de forma aleatória. PS representa o feixe laser de bombeamento. . . . .	39
5.2	Esquematização do processo de múltiplo espalhamento dentro de um meio de ganho. P1 e P2 representam as probabilidades de caminhos aleatórios que os fótons podem percorrer nesse meio espalhador [13]. . . . .	41
5.3	Esquema da incidência de um feixe de luz em um meio espalhador. $l_X$ é um comprimento característico [15]. . . . .	44
5.4	Largura de linha de emissão a meia altura (FWHM) em função da intensidade de excitação. No ponto de inflexão da curva sigmoideal é definido o limiar laser [15]. . . . .	49
6.1	Evolução dos espectros de absorção da Rodamina B em solução aquosa em função da concentração, onde temos as curvas (a) $0,8 \times 10^{-5}$ mol/L, (b) $8 \times 10^{-5}$ mol/L, (c) $6 \times 10^{-4}$ mol/L, e (d) $3,5 \times 10^{-3}$ mol/L. [58]. . . . .	52

6.2	Esquema de diagrama de níveis para corante de rodamina. Mostrando as estruturas moleculares típicas para este composto. Em (a), (b) e (c) mostramos respectivamente a representação da estrutura molecular do monômero, dímero-H e dímero-J. . . . .	54
6.3	Espectro de emissão <i>Random laser</i> para uma amostra de rodamina B, mostrando a formação de agregados moleculares. . . . .	55
7.1	Esquema do arranjo experimental. A emissão do sistema <i>random laser</i> é coletada com $\theta = 15^0$ . . . . .	67
7.2	Arranjo experimental usado para realização das medidas, onde é mostrado a amostra sendo bombeada pelo laser de Nd:YAG promovendo a ação laser do sistema. . . . .	68
7.3	Amostras utilizadas para realização do experimento. . . . .	68
8.1	Espectros de fluorescência para solução sem espalhadores (a) e emissão <i>Random Laser</i> com espalhadores (b). . . . .	70
8.2	Espectros de absorção (a), fluorescência (b) e emissão <i>Random Laser</i> (d). O laser de excitação ( <i>PUMP</i> ) (c) com comprimento de onda de 532 nm. . . . .	71
8.3	Espectros de emissão <i>Random Laser</i> obtidos a partir de soluções de Rh-B. Com diferentes concentrações: (a) $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L; (b) $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L e (c) $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. A densidade de espalhador fixada em $3,0 \times 10^9$ partículas/ $cm^3$ . A energia de bombeamento é 2,0 mJ. . . . .	72
8.4	Espectros de emissão <i>Random Laser</i> obtidos a partir de soluções de Rh-B. Com concentrações de: (a) $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, (b) $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L e (c) $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. A energia de bombeamento foi mantida constante (2 mJ), a densidade de espalhadores fixada em $1,8 \times 10^{12}$ partículas/ $cm^3$ . . . . .	73



8.5	Largura de linha de emissão em função da energia de bombeamento. Para amostras com uma mesma concentração de espalhadores ( $\rho = 3,0 \times 10^9$ partículas/ $cm^3$ e diferentes concentrações de corante: (a) $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L; (b) $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L e (c) $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. . . . .	74
8.6	Largura de linha de emissão em função da energia de bombeamento. Para amostras com uma mesma concentração de espalhadores ( $\rho = 3,0 \times 10^9$ partículas/ $cm^3$ e diferentes concentrações de corante: (a) $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L; (b) $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L e (c) $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. . . . .	75
8.7	Gráfico semi-log da FWHM em função da fluência de bombeamento para uma amostra na concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L. A densidade do meio espalhador é $3,06 \times 10^{11} cm^{-3}$ . Os pontos experimentais ( $\bullet$ ) são ajustados por uma curva <i>sigmoidal</i> (linha vermelha), e o limiar é determinado pelo ponto de inflexão da curva. . . . .	77
8.8	Dependência do limiar laser com a concentração de rodamina B. A densidade do meio espalhador é igual a $3 \times 10^{11} cm^{-3}$ (a) e $2 \times 10^{12} cm^{-3}$ (b). . . . .	78
8.9	Emissão de intensidade de pico para uma solução de Rh-B diluída em metanol com partículas espalhadoras de $TiO_2$ . A concentração de Rh-B é $1 \times 10^{-4}$ mol/L e densidade de espalhadores é $3 \times 10^{11} cm^{-3}$ . A energia de bombeamento foi de 2 mJ. . . . .	79
8.10	Largura de linha de emissão em função da densidade de partículas. Meio espalhador $TiO_2$ . . . . .	81
8.11	Comprimento de onda do pico de emissão em função da densidade de partículas. A concentração de Rh-B é $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L e densidade de espalhadores é $3,0 \times 10^{11} cm^{-3}$ . A energia de bombeio foi de 2 mJ. .	82
8.12	Dependência da <i>FWHM</i> com a fluência de bombeamento para concentração de corante de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L. E mostramos com concentrações de espalhadores de $3,0 \times 10^9 cm^{-3}$ ( $\blacktriangle$ ), $1,5 \times 10^{10} cm^{-3}$ ( $\diamond$ ), $3,0 \times 10^{11} cm^{-3}$ ( $\blacktriangledown$ ), $1,8 \times 10^{12} cm^{-3}$ ( $\star$ ) . . . . .	83

8.13	Dependência da <i>FWHM</i> com a fluência de bombeamento para concentração de corante de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L. E mostramos com concentrações de espalhadores de $3,0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ( $\blacktriangle$ ), $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ( $\diamond$ ), $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ( $\blacktriangledown$ ), $1,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ( $\star$ ). . . . .	84
8.14	Dependência da <i>FWHM</i> com a fluência de bombeamento para concentração de corante de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. E mostramos com concentrações de espalhadores de $3,0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ( $\blacktriangle$ ), $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ( $\diamond$ ), $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ( $\blacktriangledown$ ), $1,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ( $\star$ ) . . . . .	85
8.15	Limiar laser em função da densidade de partículas, a concentração de corante utilizada foi de $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L. . . . .	86
8.16	Limiar laser em função da densidade de partículas, para várias concentrações de corante: $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L e $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. . . . .	88
8.17	Ajuste dos dados experimentais pela lei de potência prevista teoricamente por Pinheiro e Sampaio [51], para várias concentrações de corante: $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L ( $\blacktriangle$ ), $3,0 \times 10^{-5}$ mol/L ( $\triangle$ ), $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L ( $\blacktriangledown$ ), $3,0 \times 10^{-4}$ mol/L ( $\blacklozenge$ ) e $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L ( $\star$ ). . . . .	89
8.18	Dependência do expoente $\alpha$ com a concentração de corante. O ajuste (linha contínua) foi feito usando a equação 8.8. . . . .	91
8.19	Evolução do espectro de emissão de largura de linha em função da fluência de bombeamento para algumas concentrações de SDS: $8,0 \times 10^{-3}$ mol/L ( $\square$ ), $9,0 \times 10^{-3}$ mol/L ( $\triangle$ ), $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L ( $\blacktriangle$ ), $4,0 \times 10^{-2}$ mol/L ( $\blacktriangledown$ ), $6,0 \times 10^{-2}$ mol/L ( $\diamond$ ) e $1,0 \times 10^{-1}$ mol/L ( $\star$ ). . . . .	93
8.20	Limiar laser para <i>Random Laser</i> em soluções aquosas. . . . .	94
8.21	Evolução temporal da eficiência da emissão <i>RL</i> para duas amostras uma utilizando como solvente o etanol e outra a água. . . . .	95
8.22	Emissão <i>Random laser</i> para Rh-6G diluída em etanol e água + SDS. O meio espalhador são partículas de $Al_2O_3$ . . . . .	97
8.23	Largura de linha de emissão <i>RL</i> para Rh-6G diluída em etanol e água + SDS. O meio espalhador são partículas de $Al_2O_3$ . . . . .	98

8.24	Dependência da evolução espectral com o aumento da concentração de SDS. . . . .	99
8.25	Energia do limiar laser em função da concentração de SDS. . . . .	100
8.26	Espectros de absorção de soluções aquosas com Rh-6G pura e com SDS. . . . .	101
8.27	Espectros de absorção de soluções aquosas com Rh-6G pura e com SDS. . . . .	102
8.28	Espectros de absorção de soluções aquosas com Rh-6G pura e com SDS. . . . .	103
8.29	Espectros de absorção de soluções aquosas com Rh-6G pura e com SDS. . . . .	104
8.30	Dependência dos monômeros em função concentração de SDS, absorção normalizada em 533 nm para o monômero. . . . .	105

## Lista de Tabelas

7.1	Parâmetros característicos do sistema, calculados para cada amostra.	63
7.2	Variação de $l_a$ com a densidade de moléculas no meio. . . . .	63
7.3	Valores de comprimento de penetração $L_a$ para nossas amostras. . . .	64
7.4	Concentrações de SDS usadas no experimento. . . . .	65
7.5	Parâmetros característicos do sistema, calculados para cada amostra.	66
8.1	$C$ é a concentração molar de rodamina na solução, $l_g$ é o comprimento de ganho, $l_{amp}$ comprimento de amplificação e $L_a$ comprimento de penetração ou comprimento difusivo de absorção. . . . .	76
8.2	Valores para o expoente $\alpha$ ajustados pela equação: Limiar $\propto N^{-\alpha}$ . . .	89

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo da emissão laser de sistemas espalhadores com ganho é um tema que desperta o interesse de pesquisadores, sejam estes teóricos ou experimentais. Há mais de quatro décadas. Os primórdios desse estudo iniciaram no final dos anos 60, na mesma década da descoberta do *LASER* por Theodore H. Maiman [1]. Logo após a descoberta de Maiman, iniciou-se uma intensa pesquisa na busca de materiais que pudessem ser utilizados como meio de ganho para o sistema laser. Assim, inúmeros trabalhos [2, 3, 5, 7, 8] foram realizados com o objetivo de caracterizar as propriedades de emissão laser.

Um laser é caracterizado por emitir um feixe coerente de luz com comprimento de onda definido, ou seja emissão de luz monocromática [2]. O meio de ganho é colocado dentro de uma cavidade ressonante formada por dois espelhos. Para se obter uma emissão eficiente, os espelhos têm que estar livres de defeitos para que não ocorram espalhamentos dentro da cavidade, pois estes são prejudiciais à emissão laser. Portanto, para a construção de um sistema laser, temos que primar pela qualidade do meio de ganho, do ajuste da cavidade e dos espelhos. Isto é essencial para se obter uma boa eficiência laser.

Em meados de 1967, Letokhov [9] pesquisador russo, descreve um modelo teórico no qual prevê a possibilidade de gerar luz através de um sistema desordenado, seu estudo estava baseado no mecanismo de espalhamento de luz e meios interestrelares. No ano seguinte, demonstrou experimentalmente sua previsão e conseguiu gerar uma emissão espontânea amplificada da luz, ficando este efeito conhecido como amplificação da emissão espontânea difusa (ASE difusa) [10]. Porém, sua descoberta

não teve grande repercussão na comunidade científica, sendo um dos motivos a baixa eficiência de emissão gerada por este sistema. Mas os estudos de Letokhov foram o marco inicial para o desenvolvimento de diversos modelos que tentam explicar os resultados experimentais obtidos nos mais diversos sistemas espalhadores com ganho.

Apesar da teoria de Letokhov ser aplicada ainda hoje em muitos estudos, seu trabalho não despertou o interesse de pesquisadores da época, ficando praticamente esquecido por mais de três décadas, sem a publicação de nenhum trabalho relevante. Até meados da década de 90, quando o grupo de Lawandy [11] publicou um estudo onde mostrava a emissão laser isotrópica de uma solução de rodamina 640 perclorada em metanol com partículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) dispersas de forma aleatória nesse meio. Este trabalho lembrou o trabalho original de Letokhov, sendo a principal diferença a montagem experimental utilizada e o uso de partículas espalhadoras dentro do meio de ganho.

A função das partículas espalhadoras é redistribuir a emissão estimulada gerada pelo corante, dentro do meio de ganho causando, assim, amplificação mais eficiente de luz. Assim, a idéia proposta por Letokhov de se obter amplificação de luz por um sistema desordenado foi recuperada pelo grupo de Lawandy. O sistema proposto por Lawandy e colaboradores ficou conhecido como *Laser Paint* (tinta laser) [12], devido ao uso de corante como meio de ganho.

Na emissão gerada pelo *Laser Paint*, observou-se que a luz emitida podia exibir propriedades espectrais e temporais características de um laser multimodo, apesar do sistema não possuir cavidades externas. Devido a sua emissão característica, isto é emissão difusa e aleatória, este sistema passou a ser chamado de *Random Laser*, RL (laser aleatório), o qual difere de sistemas lasers convencionais pelo fato de não necessitar de uma cavidade ressonante para produzir uma emissão tipo laser. Para descrever o mecanismo da ação laser desse novo sistema, Balachandran [13] e colaboradores fizeram uma analogia com a teoria laser convencional e explicaram o mecanismo utilizando um modelo de equações de taxa e teoria de difusão da luz [14].

Depois do trabalho do grupo de Lawandy, o estudo da emissão laser de meios espalhadores com ganho teve bastante destaque na comunidade científica de óptica, gerando inúmeros trabalhos teóricos e experimentais [15] com o objetivo compreen-

der as propriedades de emissão desses sistemas. A emissão *random laser* foi observada com sucesso em inúmeros sistemas espalhadores com ganho, como: soluções de corante laser com partículas espalhadoras [11], matrizes de polímero dopada com corante laser e espalhadores [16], cristais de ZnO [17], cristais líquidos dopados com corantes [18], nanofios, tecidos humanos, filmes polímeros etc [19].

No sistema *random laser*, a realimentação necessária para ocorrer emissão laser é fornecida pelas nanopartículas espalhadoras, que funcionam como pequeníssimos espelhos. Com a incidência de um pulso de um laser de bombeamento, o meio ativo (por exemplo: corante ou pó de cristais laser) será excitado, e no processo da relaxação emitirá luz (inicialmente na forma de emissão espontânea que será amplificada através do processo de emissão estimulada, que é um processo fundamental para amplificação da luz laser. Portanto, devido a processos de competição, a região de maior ganho se sobressairá, provocando um forte estreitamento no espectro de emissão da amostra.

As partículas espalhadoras desempenham um papel fundamental no processo de criação da emissão laser, pois são elas que aprisionam a luz gerada no interior da amostra, fazendo com que o comprimento do caminho percorrido pela luz seja aumentado em várias ordens de grandeza antes de sair da mesma. Apesar de não existir uma cavidade ressonante, com os altos ganhos apresentados pelos corantes, a taxa de saída de fótons poderá igualada a taxa de criação, e isto é exatamente a condição para que ocorra a emissão laser.

Esses sistemas podem ser empregados em um grande número de aplicações tecnológicas. Uma das aplicações foi proposta pela *Spectra Science Corp of Warwick* [12] que é o uso de um *Laser Paint* como uma tinta de segurança e criação de códigos espectrais a partir do uso de um determinado conjunto de amostras contendo diferentes tipos de corantes, de modo que quando iluminadas por um laser de Nd:YAG, por exemplo, pode-se obter emissão de luz com espectros relativamente estreitos e em diversos comprimentos de onda simultaneamente. Outra aplicação o uso das tintas lasers na identificação e salvamento de aeronaves, navios e satélites. Fazendo pinturas nas fuselagens dos aviões, e no casco de navios e em outras partes que permitam a identificação pela ação laser a uma certa distância, promovendo a simplificação e um substancial melhoramento nos sistemas de identificação [12].

Uma área com grande potencialidade de aplicação para meios espalhadores com

ganho é a medicina, desde que consigamos o melhoramento da eficiência laser. Esse é um dos motivos porque se faz necessário um estudo sobre o mecanismo da ação laser desses sistemas, bem como a caracterização do limiar laser e a busca de novas configurações para esses sistemas. Conseguindo tal, objetivo poderíamos fazer adaptações para a utilização de cremes lasers, que potencialmente auxiliariam na retirada de tatuagens e descoloração da pele, tornando-se uma alternativa eficiente e de baixo custo. Outra vantagem neste sistema é a mudança do comprimento de onda de emissão através da mudança da variação da densidade do meio espalhador, possibilitando aplicações na terapia foto-dinâmica, as quais em alguns casos necessitam de comprimentos de ondas estreitos de excitação para certas drogas como derivados das benzoporfirinas (BPD) [12].

Uma aplicação muito interessante é o uso desses sistemas como sensores de temperatura. Na literatura, alguns estudos foram realizados relacionando a dependência da emissão espectral dos corantes com a variação da temperatura para vários solventes [20, 21] observando uma variação nos espectros de absorção dos mesmos, o que notoriamente provocara variações fluorescentes dessas soluções. Nesse caso se faz necessário o uso de amostras sólidas (filmes de polímeros) [19]. Assim, a baixa coerência dos *random lasers* com retro-alimentação incoerente e baixo contraste de um padrão de speckle é atraente em aplicações que requerem alta uniformidade da distribuição de campo.

Sistemas espalhadores com ganho são estudados não só pelas suas propriedades físicas interessantes, mas também pela sua importância em aplicações tecnológicas [22]. A propriedade básica desse sistema é o fenômeno da ação laser em meios espalhadores com ganho. O espalhamento, que é prejudicial para o mecanismo de realimentação do laser convencional, é um elemento essencial para sistemas do tipo *random lasers*. A pesquisa teórica em propagação de luz em meios altamente desordenados com ganho é baseada na teoria de localização e difusão de luz e na física de lasers [2, 5]. Nesse estudo, ainda são desconhecidos alguns aspectos sobre o mecanismo da ação laser; pode-se destacar, por exemplo, o efeito da temperatura na emissão laser, o entendimento das propriedades da emissão frente à variação da densidade de espalhadores no meio, os efeitos da variação da concentração do corante, e a influência do solvente nas propriedades de emissão *random laser*. Todos estes estudos são necessários para o desenvolvimento de configurações mais eficientes



e para o aumento da eficiência de emissão.

## 1.1 Motivação

Existem muitos trabalhos na literatura sobre o tema *random laser*, onde a grande maioria busca a caracterização do mecanismo da ação laser relacionando-o com os parâmetros do sistema, tais como: densidade do meio espalhador, concentração de corante, tamanho do diâmetro do feixe de bombeamento, comprimento da amostra e etc. Com base nos trabalhos da literatura decidimos analisar as propriedades de emissão do *random laser* frente a variação da densidade de partículas, da concentração de corante e a influência do solvente na formação de agregados moleculares.

Este trabalho contribui para a compreensão do comportamento do limiar laser e mostrar que o mesmo é fortemente dependente da densidade de partículas ( $\rho$ ) e da concentração de corante (C), e que essas grandezas ( $\rho$  e C) afetam diretamente o mecanismo da ação laser nesses sistemas. Para este fim, realizamos um estudo minucioso com uma série de experimentos, em que variamos  $\rho$  e C.

Desenvolvemos uma nova configuração para o sistema, que é o *random laser* em soluções aquosas mais o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Com este novo sistema, conseguimos obter uma eficiência de emissão da ordem da *random laser* tradicional que utiliza solventes alcoóis (etanol ou metanol). A grande contribuição está relacionada com a adição do surfactante SDS na solução aquosa de corante e espalhadores. Um outro fato importante é a substituição das partículas espalhadoras de  $TiO_2$  por  $Al_2O_3$ , devido a efeitos de fotodegradação das moléculas de corantes causados pela presença de  $TiO_2$  em soluções aquosas, ocasionando uma baixa eficiência laser. Neste estudo, caracterizamos o limiar e mostramos que este é dependente da concentração de surfactante na solução.

## 1.2 Estrutura da Tese

A Tese está organizada por capítulos. A seguir sumariamente descrevemos:

⇒ No capítulo 2, apresentamos as características básicas do laser convencional;

⇒ No capítulo 3, mostramos as generalidades sobre corantes orgânicos, mostrando suas principais características;

⇒ No capítulo 4, introduzimos alguns conceitos a respeito das propriedades de surfactantes e a formação de micelas em solução;

⇒ No capítulo 5, fazemos uma revisão bibliográfica sobre as principais características do sistema *Random Laser*, bem como suas peculiaridades;

⇒ No capítulo 6, a metodologia experimental empregada para realização deste trabalho. O procedimento experimental inclui a preparação das amostras, descrição do aparato experimental, e de todos os procedimentos para a captação e análise dos dados;

⇒ No capítulo 7, mostramos os resultados obtidos, juntamente com as suas discussões;

⇒ No capítulo 8, fazemos as conclusões deste trabalho e perspectivas de trabalhos.

# Capítulo 2

## Introdução a física de lasers

### 2.1 Introdução

Os primórdios da teoria laser iniciam-se com os estudos teóricos do físico Albert Einstein sobre a teoria quântica da luz [3]. Através dos trabalhos de Einstein na área de física quântica, foram delineados os princípios que tornariam possível o desenvolvimento da teoria e tecnologia de lasers. Em 1917, Einstein publica um trabalho intitulado *Zur Quantum Theorie der Strahlung* [3], no qual discorre sobre a interação da radiação eletromagnética com a matéria em termos da absorção e da emissão espontânea de radiação. Neste trabalho, Einstein postula os processos de emissão estimulada, chave para o funcionamento de um laser. Podemos dizer que este é o início dos conhecimentos teóricos sobre o laser. Em 1928, o físico alemão Rudolf Walther Ladenburg observa pela primeira vez a emissão estimulada, comprovando as previsões teóricas de Einstein [4].

Em meados de maio de 1952, Nicolay Basov e Alexander Prokhov publicam um trabalho onde descrevem teoricamente o princípio de funcionamento de um mecanismo capaz de gerar um feixe coerente de micro-ondas [4]. No final de 1953, Charles Townes, J. P. Gordon e H. J. Zeiger constroem um dispositivo que excitava moléculas de amônia em uma cavidade ressonante, emitindo um feixe coerente na frequência de microondas. Townes deu nome de MASER (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) para este dispositivo. Após a demonstração experimental do maser, inicia-se uma série de estudos com a finalidade de encontrar um maser óptico, isto é, um dispositivo capaz de gerar e emitir um feixe coerente com frequência na

região da luz visível.

No final da década de 50, Charles Townes e Arthur Schawlow apresentam um trabalho teórico sobre a possibilidade de produzir um maser óptico na região do infravermelho usando um ressonador [5]. No início dos anos 60, Theodore Maiman fez a demonstração experimental do primeiro maser óptico, cujo meio ativo era um cristal de rubi ( $Al_2O_3$  dopado com  $Cr^{3+}$ ). Este foi o primeiro sistema capaz de gerar luz coerente (o primeiro LASER), dando início a uma nova área de pesquisa e causando uma revolução tecnológica e científica em todas as áreas. Na figura abaixo temos um esquema do primeiro laser.

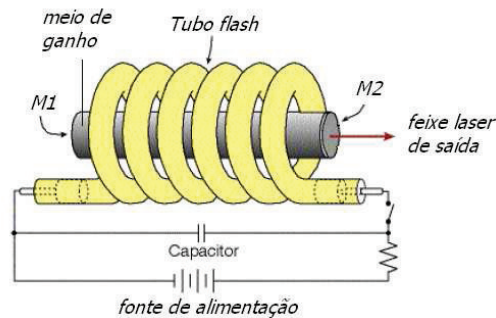


Figura 2.1: Esquema do primeiro laser, onde o meio ativo era um cristal de rubi dopado com  $Cr^{3+}$ . M1 e M2 são espelhos refletores.

Este laser de rubi era composto de um pequeno tubo de rubi rodeado por uma lâmpada de flash. Operava num regime pulsado, emitia radiação no vermelho. Seu mecanismo de emissão está baseado num processo de três níveis de energia.

A palavra LASER é um acrônimo da língua inglesa que significa *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação). Depois do surgimento do laser de rubi, inúmeros materiais foram testados como meio ativo (ou meio de ganho óptico). Os lasers podem ser produzidos em diversos meios diferentes, isto é, o meio ativo que gera a radiação pode ser um sólido, um líquido ou um gás ou vapor. No laser de estado sólido o material para gerar laser é distribuído numa matriz sólida (como o rubi ou neodímio:ítrio-alumínio garnet "YAG"). As fontes de bombeamento são lâmpadas de flash. O laser de estado sólido também pode ser semiconductor, também chamado de laser de diodo, a corrente elétrica é a fonte de bombeamento. O laser com meio

de ganho líquido, usa corantes orgânicos, como rodamina 6G, numa solução líquida ou suspensão, como meio para gerar o laser. Estes são sintonizáveis num intervalo grande de comprimentos de onda.

Existem muitos tipos de lasers, que se diferenciam nas mais diversas propriedades como: o meio de ganho, a intensidade do feixe, o comprimento de onda de emissão de radiação, a produção do feixe, se pulsado ou contínuo, e quanto à arquitetura específica e tamanho da cavidade, esta última podendo ser de dimensões microscópicas ou atingir vários metros de comprimento.

## 2.2 Características básicas

O mecanismo da ação laser está baseado nas leis fundamentais da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Mais especificamente, a luz laser é um resultado de um fenômeno denominado emissão estimulada [6]. Na geração da luz laser, ocorrem os três fenômenos fundamentais quando uma onda eletromagnética interage com a matéria: processos de absorção, emissão espontânea e estimulada.

Na figura 2.1 é mostrada uma ilustração dos três processos envolvidos na geração da luz laser. No processo de absorção (fig. 2(a)), um fóton excita um átomo ou uma molécula da matéria mudando seu estado eletrônico e com isso seu estado de energia de  $E_0$  para  $E_1$ . A diferença de energia entre estes dois estados é igual a energia do fóton,  $E_1 - E_0 = h\nu > 0$ .

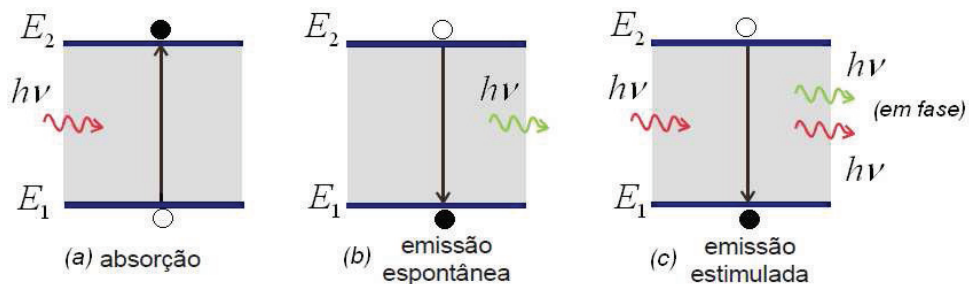


Figura 2.2: Ilustração esquemática dos três processos radiativos decorrentes da interação radiação-matéria, absorção (a), emissão espontânea (b) e emissão estimulada (c).

No processo de emissão espontânea, ocorre o decaimento espontâneo do átomo de um estado excitado para um estado de baixa energia, emitindo um fóton. Esse

processo ocorre espontaneamente (fig2(b)). O fóton emitido não tem qualquer correlação de fase com os outros fótons emitidos pelos átomos do material, e podem ser emitidos em qualquer direção.

No processo de emissão estimulada, um átomo já no estado excitado é estimulado a fazer uma transição para um estado de menor energia através de um fóton incidente cuja energia é exatamente igual a energia da transição entre os dois níveis. Quando o átomo executa tal transição ocorre a emissão de um fóton idêntico ao incidente (fig2(c)). Neste caso, os fótons emitidos e incidentes têm a mesma energia, mesma polarização, mesmo momento e são coerentes (isto é, as suas frentes de onda estão em fase). Em processos de emissão estimulada, a probabilidade da transição de um estado excitado para um estado de menor energia depende da densidade de energia da radiação eletromagnética incidente.

O funcionamento do laser está baseado no fenômeno de inversão de população, ou seja, absorção de energia para que a maior parte dos átomos se excitem (elétrons "saltem" para camadas mais distantes do núcleo atômico). Após a inversão de população, deve haver um regresso ao estado fundamental com liberação de fótons idênticos (emissão de luz coerente). Portanto um laser é uma fonte de luz, cujo princípio de funcionamento é baseado na emissão estimulada da radiação, o que permite a sua amplificação. Em consequência disto as características principais desta fonte de luz são intensidade, direcionalidade e coerência.

A direcionalidade é uma consequência direta do fato de que o meio ativo é colocado em uma cavidade ressonante (Fabry-Perot de comprimento  $L$ ) e apenas ondas de propagação ao longo do eixo da cavidade (ou no sentido muito próximo ao eixo) podem ser geradas na cavidade. Essa propriedade está diretamente relacionada a propriedade de coerência espacial. O feixe de laser possui um alto grau de correlação entre as amplitudes instantâneas e os ângulos de fase da frente de onda em dois pontos quaisquer.

Outra propriedade fundamental de um sistema laser é a monocromaticidade da onda eletromagnética emitida. Isto acontece porque, em um laser, as oscilações só podem ocorrer na cavidade ressonante em modos de frequências axiais. Essas frequências são determinadas pela condição pelo ciclo de mudança de fase que ocorre no interior da cavidade, o qual é um múltiplo inteiro de  $2\pi$  [5]. Quando um modo de frequência axial se encontra próximo da ressonância atômica, este tem o maior ganho.

Assim, a luz laser concentra a sua intensidade espectral na região da ressonância, de modo que ocorre uma redução de largura de linha no limiar laser. Desta forma, o laser pode alcançar um elevado grau de pureza espectral (a largura linha de emissão do laser é muito mais estreita do que a largura da linha da emissão espontânea aleatória). Assim esta propriedade implica na coerência temporal do laser [3].

Um laser convencional é construído de maneira que a emissão espontânea seja minimizada e substituída por uma forma coerente de emitir luz. Para se conseguir tal emissão, os átomos ou moléculas do meio de ganho devem possuir um estado excitado com um longo tempo de vida, ou estado metaestável. Um sistema laser consiste basicamente de um meio de amplificação inserido no interior de uma cavidade ressonante formada por dois espelhos (sistema de realimentação) e um mecanismo de bombeamento.

A figura 2.2 representa esquematicamente um laser convencional com seus componentes básicos. Os espelhos esféricos possibilitam a redução das perdas por difração. O meio ativo pode ser composto por materiais em estado sólido, líquido e gasoso, que são compostos por grande número de átomos ou moléculas. O agente de bombeamento, que produz a excitação do meio, pode ser uma descarga elétrica ou luminosa.

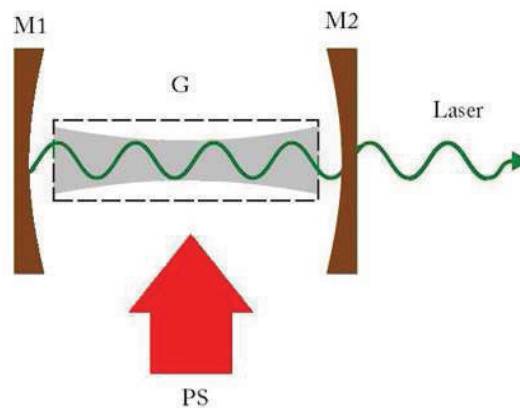


Figura 2.3: Esquema de um laser, o meio ativo (G) é fixado no interior da cavidade formada por dois espelhos (M1 e M2), sendo que um transmite parcialmente a luz para o exterior. A realimentação é produzida pelos espelhos. O meio de ganho é bombeado por uma fonte externa de bombeamento (PS). O resultado é um feixe coerente de luz, com uma pequena largura de linha espectral [15].

O ganho de um laser, que possibilita a amplificação do campo eletromagnético em seu interior, resulta da emissão estimulada de fótons por sistemas atômicos ou moleculares excitados. Os fótons inicialmente produzidos pelo processo de emissão espontânea são multiplicados através do processo de emissão induzida. Para aumentar a eficiência, o meio amplificador é colocado entre dois espelhos (M1 e M2), o espelho M1 é totalmente refletor e M2 é parcialmente transmissor de um comprimento de onda característico do laser, de modo a possibilitar a saída do feixe luminoso produzido à ação laser. É necessário que os espelhos e o meio de amplificação estejam livres de defeitos, pois estes podem causar espalhamento que é prejudicial para a ação laser diminuindo a intensidade [31].

Em um laser convencional a cavidade ressonante formada pelos espelhos possuem duas funções: refletir a luz repetidamente (ida e volta) dentro do meio de ganho (aumentando a intensidade), assim como estabelecer a coerência selecionando o comprimento de onda de operação. Tais propriedades são definidas pela geometria do ressonador e pelas propriedades quânticas do meio amplificador.

### 2.2.1 Limiar laser

Emissão espontânea de radiação pode ocorrer quando se excita um certo conjunto de átomos ou moléculas. No entanto, quando essa radiação é distribuída dentro de cavidades (modos de cavidade) pode acontecer o processo de amplificação pela emissão estimulada. Porém essa amplificação só acontece se o ganho estiver disponível para todas as frequências. E for suficiente para compensar as perdas dos próprios modos. Para baixas energias de bombeamento, a proporção de população no estado excitado é insuficiente e luz com coerência não será gerada, pois a perda de intensidade pelo espelho transmissor é muito mais rápida comparada com a intensidade gerada pelo processo de amplificação. Portanto, nesse tipo de regime existe uma predominância de emissão espontânea. Para altas energias de bombeamento, a proporção de população no estado excitado é suficiente para compensar as perdas da cavidade, conseqüentemente, o processo de amplificação é dominante. O campo gerado na condição de amplificação é bastante forte e por isso muitas moléculas não conseguem decair espontaneamente antes de serem induzidas a decair na condição estimulada. Quase toda a luz gerada é induzida pelos modos das cavidades, produzindo assim luz coerente. A energia de bombeamento que produz essa inversão é



chamada de limiar laser [33].

Verificamos que um laser convencional é um sistema formado por uma cavidade ótica ressonante e um meio ativo, que é colocado entre dois espelhos de refletividade  $R_1$  e  $R_2$ . Em um laser convencional os espelhos atuam na realimentação do sistema, o meio de ganho é excitado pelo agente de bombeamento, o qual produz uma inversão de população e ganho  $\gamma_0$ . Em um determinado instante, temos que a intensidade gerada pela emissão estimulada começa a superar as perdas, que podem ser causadas por espalhamento dentro da cavidade, absorção ou pelo espelho M1. Assim, podemos expressar tal situação pela seguinte equação:

$$R_1 R_2 \exp[\gamma_0 2L] * \exp[-\alpha_0 2L] = 1 \quad (2.1)$$

onde  $R_1 R_2$  são as refletividades dos espelhos,  $L$  é o comprimento do meio de ganho,  $\exp[\gamma_0 2L]$  representa o ganho do sistema por volta completa e  $\exp[-\alpha_0 2L]$  representa as perdas na cavidade por volta completa.

Reescrevendo a equação 2.1, temos:

$$R_1 R_2 \exp[(\gamma_0 - \alpha_0) 2L] = 1 \quad (2.2)$$

A realimentação faz com que a radiação efetue múltiplas passagens de ida e volta (ciclo completo) através do meio ativo, aumentando a eficiência de geração de fótons por emissão estimulada. Assim, a intensidade aumenta de um fator  $\exp(\gamma_0 2L)$  e diminui por um fator  $R_1 R_2$  se o ganho global de intensidade excede 1, isto é:

$$R_1 R_2 \exp[\gamma_{th} 2L] = 1 \quad (2.3)$$

Portanto, somente a luz que viaja ao longo do eixo da cavidade cresce rapidamente. A luz que sai apresenta um intenso e direcional espectro. É nesse instante, que definimos o ponto onde a emissão começa, ou seja, o limiar do laser. Usando a equação 2.3 podemos definir a condição para o limiar laser [33]:

$$\gamma_{th} = -\frac{1}{2L} \ln(R_1 R_2) \quad (2.4)$$

Onde  $\gamma_{th}$  é o coeficiente de ganho no limiar (*threshold*).

Essa condição de limiar corresponde a situação em que as perdas são compensadas pelo ganho para uma certa faixa de comprimento de onda, a qual determina o comprimento de uma emissão do sistema.

## 2.2.2 Equações de taxa

O comportamento dinâmico do sistema laser pode ser descrito quantitativamente por um conjunto de equações diferenciais acopladas, ou simplesmente equações de taxa. Nesta seção, vamos fazer uma análise das equações de taxa envolvidas no mecanismo da ação laser.

Para um sistema com um número de fótons  $q$  na cavidade, e para a população  $N_1$  do nível laser excitado do meio de ganho, podemos escrever as seguintes equações [15]:

$$\frac{dN_1}{dt} = P(t) - qBN_1 - \Gamma N_1 \quad (2.5)$$

$$\frac{dq}{dt} = -\gamma_c q + qBN_1 + \beta\Gamma N_1 \quad (2.6)$$

As equações anteriores são válidas para um único modo no qual corresponde a um campo de radiação monocromática com frequência  $\omega_l$ , com espectro de energia dado por:

$$\rho(w) = q\hbar\omega\delta(\omega - \omega_l) \quad (2.7)$$

Nelas, admitimos que somente as populações dos níveis fundamental ( $N_0$ ) e excitado ( $N_1$ ) são relevantes, assim:

$$N = N_0 + N_1 \quad (2.8)$$

onde  $N$  é o número total de átomos no meio de ganho interagindo com o campo de radiação.

Nas equações acima, o parâmetro  $\gamma_c$  representa a taxa de variação do número de fótons devido às perdas tais como transmissão, espalhamento e absorção. O termo  $\Gamma$  é definido como  $1/\tau$ , que é a taxa de decaimento espontâneo ( $\Gamma = 1/\tau$ ). O parâmetro  $P(t)$  é definido como a taxa de bombeamento,  $\beta$  é o fator de emissão espontânea (fração da emissão espontânea que contribui para a ação laser) e  $B$  é um fator que relaciona a taxa de emissão espontânea, sendo igual à quantidade da taxa de emissão espontânea por intervalo de frequência no modo laser ( $B = \Gamma/p$ ), onde  $p$  é o número de modos da cavidade dentro da largura espectral do meio de ganho.

Portanto,  $\beta$  pode ser escrito como:  $\beta = 1/p$ , um número que é quase sempre menor que 1. Substituindo o valor de  $\beta$  na equação 2.6 obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{dq}{dt} = -\gamma_c q + qBN_1 + \frac{1}{p}\Gamma N_1 \quad (2.9)$$

como  $\beta$  é definido como  $1/p$ , temos:

$$\frac{dq}{dt} = -\gamma_c q + BN_1(q + 1) \quad (2.10)$$

onde  $(q+1)$  é o número de fótons no modo, sendo que o mesmo nunca se anula devido à emissão espontânea.

Uma análise das equações de taxa 2.5 e 2.6 no estado estacionário mostra as características essenciais de um laser. Isto é observado na figura 2.3, onde temos a aplicação direta dessas equações. Nessa figura são mostrados o número de fótons ( $q$ ) e a inversão de população ( $N_1$ ) como função da taxa de bombeamento ( $p$ ). Os parâmetros  $P_{th}$  e  $N_{th}$  representam respectivamente o limiar da taxa de bombeamento e o valor da inversão de população acima do limiar. Se isolarmos  $q$  na equação 2.6 e  $N_1$  na equação 2.5, iremos calibrar o comportamento abaixo do limiar para pequenas taxas de bombeamento, isto é,  $qB \ll \Gamma$ , ou  $q \ll p$ . O resultado mostra que a inversão aumenta linearmente com a taxa de bombeamento.

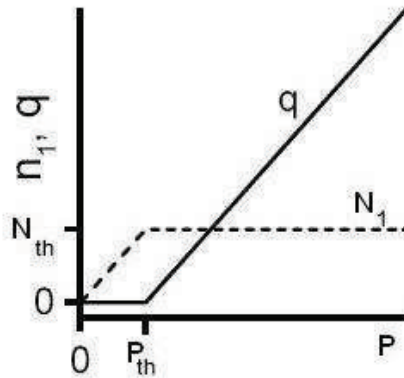


Figura 2.4: Dependência do estado estacionário com o número de fótons ( $q$ ) e a inversão de população ( $N_1$ ) em função da taxa de bombeio ( $P$ ),  $P_{th}$  é o limiar laser e  $N_{th}$  é o valor da inversão acima do limiar [15].

Assim, numa condição de estado estacionário, obtemos os seguintes resultados:

$$N_1 = \frac{P}{\Gamma}; \quad q = \frac{N_1}{N_{th} - N_1} \quad (2.11)$$

com  $N_{th} \equiv \gamma_c/B$

O parâmetro  $N_{th}$  é a razão entre as taxas de perdas e a taxa de geração por partícula excitada no meio de ganho. Assim, se aproximarmos  $N_1$  de  $N_{th}$  temos a taxa de bombeamento necessária para o início da ação laser, ou seja:

$$P_{th} = \frac{\Gamma\gamma_c}{B} \quad (2.12)$$

Observa-se que nesse limite ( $N_1 \rightarrow N_{th}$ ) o número de fótons ( $q$ ) aumenta muito rapidamente e a saturação começa a afetar a inversão de população tão logo que  $q \sim p$ . Consequentemente, quando o número de fótons  $q \gg 1$ , podemos desconsiderar o fator 1 na equação 2.10, assim verificando que o estado estacionário não depende da taxa de bombeamento.

Na equação 2.7 observamos que o número de fótons aumenta linearmente com a taxa de bombeamento,  $P(t)$ :

$$N_1 = \frac{\gamma_c}{B}; \quad q = p \left( \frac{R}{R_{th}} - 1 \right) \quad (2.13)$$

Neste caso, temos que a constante  $N_{th}$  resulta de um equilíbrio entre a excitação pelo feixe de bombeamento e a não excitação por decaimento induzido, um processo chamado de saturação de ganho.

A figura 2.4 mostra o número de fótons  $q$  em função da taxa de bombeamento  $P(t)$ . Resolvendo as equações de taxa (2.9) e (2.10), obtemos o número de fótons responsáveis pela emissão laser, cujo limiar é caracterizado pelo parâmetro  $P_{th}$ . Nesta figura, verificamos que  $\beta$  determina a agudeza deste limiar, sendo esse fator a fração da radiação espontânea que contribui para a ação laser.

Analisando a mesma figura, observa-se que a curvatura para  $\beta = 0$  muda para uma transição menos acentuada para maiores valores de  $\beta$ , mas é limitada pela transição sem limiar, ou seja  $q \propto P(t)$  para  $\beta = 1$ .

A fração da radiação espontânea, que contribui para ação laser é chamado de fator  $\beta$ . Quando  $\beta = 1$  não temos a contribuição da emissão espontânea para a ação

laser. Na construção de uma cavidade laser esse parâmetro é de grande interesse, devido a possibilidade de conseguir emissão laser sem necessidade de limiar com  $\beta = 1$ . Neste caso toda a emissão espontânea é irradiada para o modo laser.

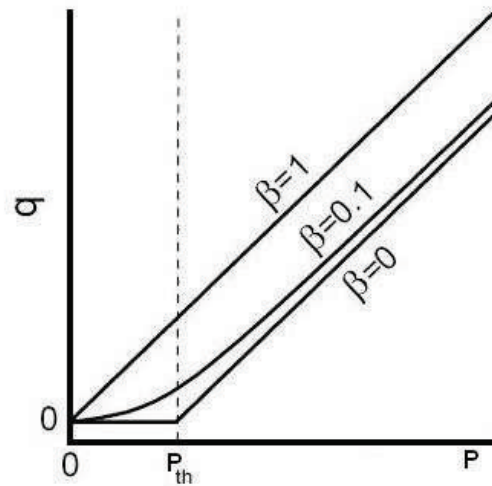


Figura 2.5: Número de fótons ( $q$ ) em função da taxa de bombeamento ( $P$ ), mostrando a dependência do limiar laser  $P_{th}$  com o parâmetro  $\beta$ , que determina o valor da intensidade limiar [15].

Neste capítulo apresentamos as características básicas do laser convencional, destacando algumas de suas principais propriedades. No próximo capítulo vamos apresentar as principais propriedades físicas e químicas dos corantes orgânicos.

## Capítulo 3

# Generalidades sobre corantes orgânicos

### 3.1 Introdução

Os corantes orgânicos começaram a ser usados como meio de ganho no início da década de 60, logo após a descoberta do laser de rubi. Os primeiros estudos experimentais para se conseguir lasers de corantes foram realizados por Stockaman [7], em meados de 1964, utilizando perileno como meio ativo. Essa experiência não apresentou resultados significativos, devido à baixa eficiência de fluorescência do corante.

Em 1966, Sorokin e Lankard [7] conseguiram obter pela primeira vez emissão estimulada em corantes orgânicos com o composto cloro-alumínio-ftalocianina. No mesmo ano, Volze e colaboradores [7] mostram que é possível fazer a sintonia do comprimento de onda através da variação da concentração molar do corante. Em 1967, Soffer e Mc Farland [7] publicaram um importante trabalho, onde verificam experimentalmente um estreitamento considerável da largura de linha (de 6 para 0,06 nm) e sintonia contínua em 450 nm, com o uso de rede de difração na cavidade ressonante.

A partir destes trabalhos, houve um crescente interesse no desenvolvimento destes lasers através do aperfeiçoamento de sistemas de bombeamento, modificações na estrutura da cavidade ressonante e na síntese de novos corantes. Desde então, um grande número de corantes têm sido usados como meio de ganho, sendo que os mesmos podem ser usados na forma sólida e líquida permitindo certo controle sobre as propriedades de amplificação e absorção. Depois da verificação da ação

laser em corantes orgânicos, a tecnologia dos corantes se desenvolveu rapidamente, principalmente no final da década de 60 e nos anos 70 e 80.

Importantes fatores fizeram com que houvesse um rápido desenvolvimento nesse tipo de laser: o estudo principalmente na eletrônica quântica desses corantes, assim como as diversas aplicações aparecendo na física, química e biologia. Mas a principal característica está na possibilidade de gerar luz coerente com frequência regulável em uma largura de banda espectral (logicamente essa “sintonia” do comprimento de onda é limitada pela fluorescência do corante).

Os lasers de corante são encontrados nos mais diversos locais, como laboratórios de óptica, espectroscopia, fotoquímica ou ainda separação isotópica; também são úteis em processos industriais, assim como em clínicas de tratamento a laser [12]. Esses lasers de corante podem ser confeccionados na forma líquida e sólida (matrizes poliméricas) dopados com corantes lasers. O uso desse tipo de sistema tornou-se uma atrativa alternativa para os lasers de corantes líquidos. No entanto, houve pouco interesse nesse tipo de sistema, devido à baixa eficiência laser e alta foto-degradação das matrizes poliméricas, resultando na publicação de poucos trabalhos sobre este tema.

A vantagem de se utilizar lasers de corante na forma líquida é que o meio de ganho resultante é de alta qualidade quântica de emissão, e apresenta também boa estabilidade das amostras, diferentemente das matrizes poliméricas onde os danos são permanentes introduzidos pela energia de bombeamento. Outro fator de suma importância é o solvente utilizado para diluir o corante, pois este apresenta efeitos consideráveis na emissão laser desses compostos. Portanto, a escolha do solvente depende da solubilidade e eficiência quântica do corante nesse solvente.

## **3.2 Características básicas dos corantes**

Corantes são compostos químicos caracterizados por possuírem uma larga banda de absorção e fluorescência, da ordem de 10 a 100 nm. Em faixas do espectro eletromagnético, que vão desde o ultravioleta ao infravermelho, dependendo do corante e do solvente usado. Os corantes utilizados para lasers são compostos por hidrocarbonetos e seus derivados, ou seja contêm em sua estrutura química átomos de carbono. Estes compostos possuem um sistema de ligação conjugada, isto é, ligações

simples e duplas alternadas.



As ligações simples são formadas por elétrons  $\sigma$ , e as duplas além de possuírem elétrons  $\sigma$  possuem também elétrons  $\pi$ . Na figura 3.1 mostramos uma representação esquemática dos dois tipos de ligações entre os orbitais das moléculas ( $\sigma$  e  $\pi$ ).

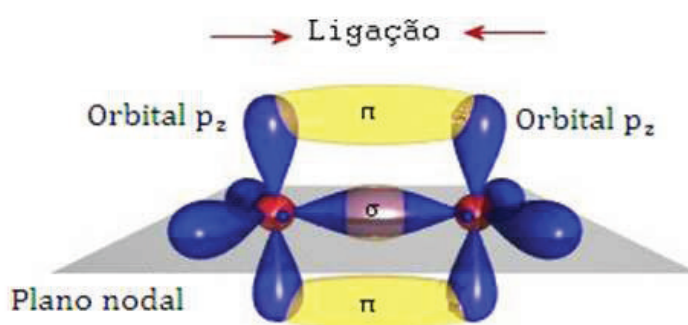


Figura 3.1: Esquema dos dois tipos de ligações entre os orbitais da molécula de corante.

As ligações  $\sigma$  são formadas por elétrons  $\sigma$  que possuem função de onda com simetria rotacional em relação à direção da ligação. Os elétrons  $\pi$  se caracterizam por terem uma função de onda com um nodo no núcleo e simetria rotacional ao longo da linha entre o núcleo e a normal ao plano formado pelos orbitais dos elétrons  $\sigma$ . Assim, os elétrons  $\pi$  se movimentam "quase livremente" pela cadeia de átomos que formam o grupo cromóforo, que são os responsáveis pela absorção e emissão de luz que caracterizam a molécula.

As características dos corantes absorverem e emitirem luz são determinadas pela presença da cadeia de átomos com ligações simples e duplas alternadas, chamada de grupo cromóforo. A distinção entre os corantes de uma mesma família é feita a partir de radicais que se ligam ao grupo cromóforo completando a molécula, e que são diferentes em cada corante da mesma família.

A importância destas ligações reside no fato de que os compostos sem estas ligações absorvem em pequenos comprimentos de onda ( $\lambda < 180$  nm) os quais correspondem a uma energia maior que a energia de dissociação da maioria das ligações químicas, resultando na decomposição fotoquímica da molécula. Devido a esta propriedade, a escolha do corante torna-se crucial para obter resultados satisfatórios.



Assim os corantes bons para aplicações em lasers possuem banda de absorção em comprimentos de onda maiores que 200 nm.

Na figura 3.2 são mostrados os espectros de absorção, fluorescência, e emissão laser de um pelo corante quando este submetido a ação de bombeamento. Este corante é da família das rodaminas; neste caso é uma rodamina B (Rh-B) diluída em etanol na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L. Este corante é muito utilizado em sistemas laser, devido a sua versatilidade quanto ao comprimento de onda de excitação, pois pode ser excitado por fontes de bombeamento (lasers) com comprimento de onda na faixa de 500 a 580 nm, onde temos a maior eficiência fluorescência.

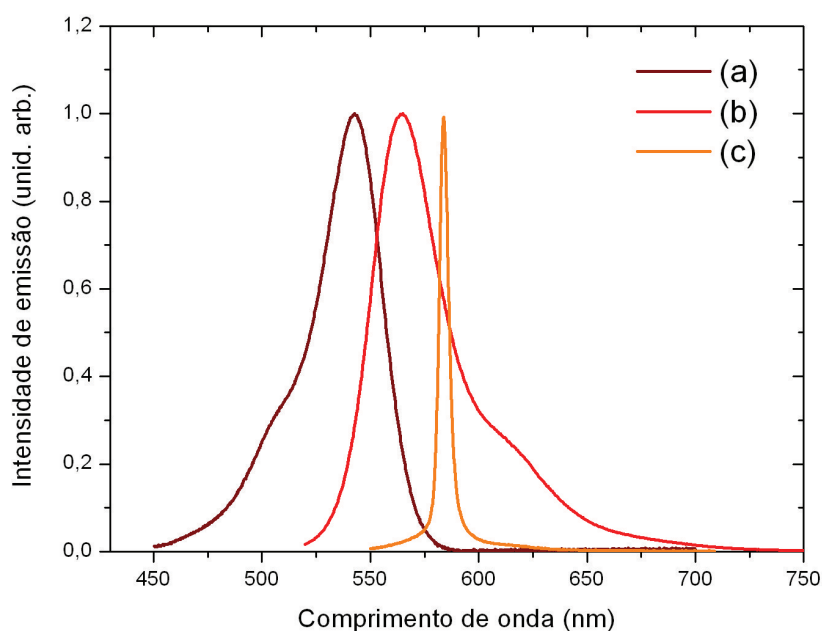


Figura 3.2: Intensidade de emissão normalizada para espectros de absorção (a) e fluorescência (b) e emissão laser (c). Corante rodamina B dissolvido em etanol na concentração molar de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L.

Uma propriedade que caracteriza a potencialidade de aplicação dos corantes em sistemas laser é a eficiência quântica de fluorescência ( $Q_f$ ) que é definida como a razão entre as taxas das transições radiativa e não radiativa, isto é:

$$Q_f = \frac{k_F}{k_F + k_{CI}} \quad (3.2)$$

onde  $k_F$  é a probabilidade de emissão de fluorescência e  $k_{CI}$  é a probabilidade de transição não radiativa.

Quando incidimos luz sobre o corante, existem vários processos de absorção e relaxação que podem ser analisados através do diagrama de níveis de energia de uma molécula do corante. A estrutura dos níveis de energia de uma molécula de corante é mostrada na figura 3.4. Nesta figura, aparecem somente faixas de energia que são relevantes ao mecanismo da ação laser. O diagrama completo envolve um grande número de estados eletrônicos singletos ( $S_0 \dots S_n$ ) e tripletos ( $T_1 \dots T_n$ ).

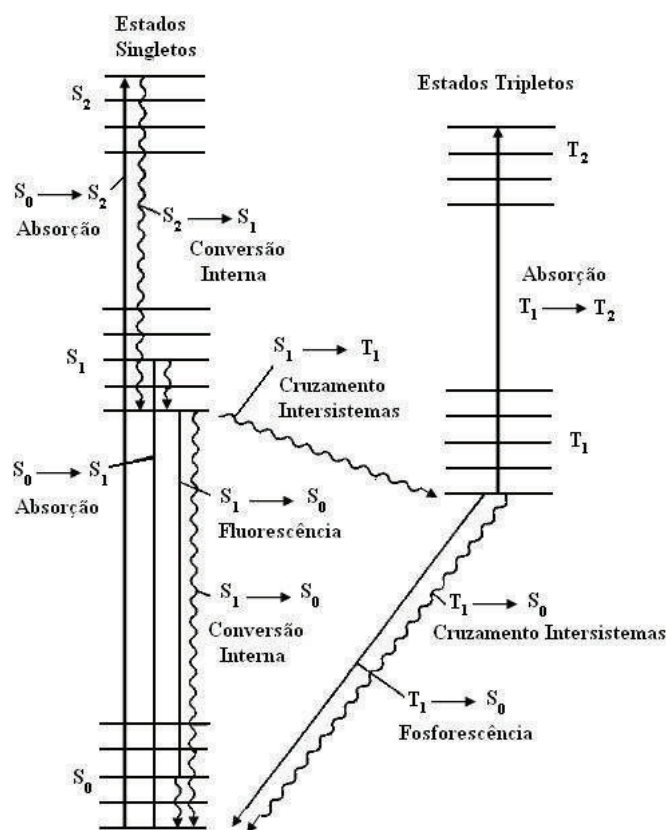


Figura 3.3: Esquema do diagrama de níveis de energia típicos para uma molécula de corante em solução, apresentando os estados singletos e tripletos.

No diagrama verifica-se que transição  $S_0 \rightarrow S_2$  representa o processo de bombeamento, a emissão de fluorescência é resultado da transição  $S_1 \rightarrow S_0$ . Como somente a fluorescência é aproveitada para a ação laser, todos os outros processos de absorção ( $S_0 \rightarrow S_2$ ,  $S_1 \rightarrow S_2$ ,  $T_1 \rightarrow T_2$ ) e emissão não radiativa ( $S_2 \rightarrow S_1$ ,  $S_n \rightarrow S_1$ )

representam perdas para a eficiência da fluorescência. As perdas por decaimento não radiativo são denominadas conversão interna quando envolvem transições entre estados singletos e cruzamento intersistemas quando as transições são entre estados singletos e tripletos. A emissão radiativa  $T_1 \rightarrow S_0$  é chamada de fosforescência (em geral chamada de luminescência) mas é dificilmente observada. A diferença básica entre fluorescência e fosforescência é o tempo entre a absorção da energia e a emissão do fóton, quando o intervalo de tempo é curto, o processo dominante é a fluorescência e quando o tempo é longo, o processo chama-se fosforescência.

Considerando todos os processos envolvidos temos que os tempos de vida característicos para uma molécula de corante típica são:

$\Rightarrow$  fluorescência:  $10^{-8}$  a  $10^{-9}s$

$\Rightarrow$  fosforescência:  $10^{-4}$  a  $10^{-3}s$

$\Rightarrow$  conversão interna:  $S_2 \rightarrow S_1$ :  $10^{-11}$  a  $10^{-12}s$  e  $S_1 \rightarrow S_0$ :  $10^{-8}$  a  $10^{-10}s$

$\Rightarrow$  cruzamento intersistema:  $S_1 \rightarrow T_1$ :  $10^{-8}$  a  $10^{-13}s$  e  $T_1 \rightarrow S_0$ :  $10^{-4}$  a  $10^{-3}s$

Com base nos processos de fluorescência, absorção e decaimentos não radiativos podemos escrever a equação do coeficiente de ganho laser  $\gamma(\lambda)$  dada por:

$$\gamma_0(\lambda) = \sigma_e(\lambda)N_1 + \sigma^0(\lambda)N_0 - \sigma^1(\lambda)N_1 - \sigma^T(\lambda)N_T \quad (3.3)$$

onde  $N_0$ ,  $N_1$  e  $N_T$  são as densidades de moléculas nos estados.

$\sigma_e(\lambda)$  é a secção de choque da transição  $S_1 \rightarrow S_0$  - fluorescência;

$\sigma^0(\lambda)$  é a secção de choque da transição  $S_0 \rightarrow S_1$  - responsável pela população no nível  $S_1$ .

$\sigma^1(\lambda)$  é a secção de choque da transição  $S_1 \rightarrow S_n$  - absorção;

$\sigma^T(\lambda)$  é a secção de choque da transição  $T_1 \rightarrow T_n$  - absorção;

### 3.3 Rodaminas

A rodamina é um nome genérico para uma família de compostos orgânicos, chamados fluorona (estrutura básica de várias substâncias químicas, de fórmula química  $C_{13}H_{10}O$ ). Cada tipo de rodamina possui suas características individuais no que se refere à banda espectral de absorção e emissão.

Os sufixos que aparecem nos nomes comuns desses corantes representam o comprimento de onda máximo da ação laser (por exemplo: Rh-640, apresenta comprimento de emissão laser  $\approx 640$  nm). Dessa maneira, a escolha da rodamina a ser usada depende do estudo que será realizado e de quais propriedades se deseja analisar. A grande vantagem se utilizar as rodaminas como meio de ganho está no fato de sua boa eficiência laser, chegando em certos casos a 50 por cento de eficiência na conversão de energia e possui uma estabilidade química muito boa. São consideradas as famílias mais importantes de materiais para lasers de corante, e apenas três corantes, as rodaminas 110, 6G e 101, cobrem grande parte do espectro visível indo de 540 a 690 nm.

Nesse trabalho, utilizamos como meio de ganho a rodamina B (Rh-B) e a rodamina 6G (Rh-6G), as quais são utilizadas extensivamente como corantes e como meio amplificador de lasers. Os solventes mais comuns para as rodaminas são os alcoóis (metanol e etanol). Também podemos usar água como solvente, mas ao se utilizar de água costuma-se adicionar baixas concentrações de surfactante, para evitar a processos de dimerização [8].

Na figura 3.4 é mostrado a estrutura química do corante de rodamina B.

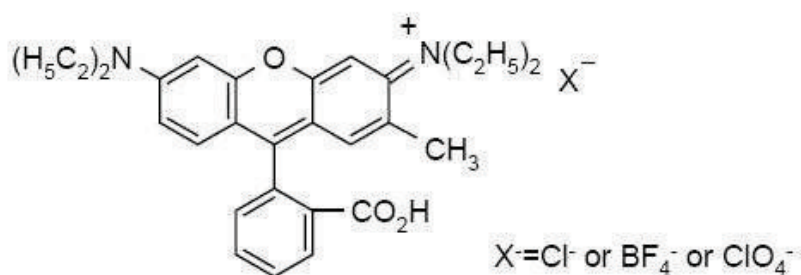


Figura 3.4: Estrutura química da rodamina B [53].

A Rh-B apresenta o comprimento de emissão laser próximo de 610 nm quando usado como laser de corante. Devido ao seu comprimento de onda de emissão a Rh-B é popularmente chamada de rodamina 610. Entretanto o comprimento da ação laser depende do tipo de solvente usado para a diluição do corante e também da concentração molar utilizada.

A Rh-6G e a Rh-6G são frequentemente utilizadas como corante laser, e pode ser estimulada pelo segundo harmônico ( $\lambda = 532$  nm) do laser Nd:YAG. Estes corantes apresentam uma notavelmente alta fotoestabilidade, alta eficiência quântica e sua ação laser é próxima a seu máximo de absorção. A rodamina 6G é também chamada rodamina 590, na figura 3.5 é mostrado a estrutura química da Rh-6G.

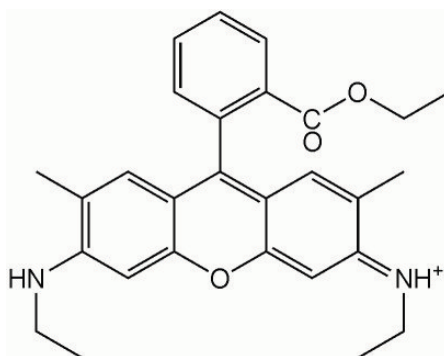


Figura 3.5: Estrutura química da rodamina 6G [53].

Neste capítulo, discutimos algumas generalidades sobre corantes orgânicos e suas aplicações nas mais diversas áreas. A características básicas deste composto também foram mencionadas, para a realizar as medidas desta Tesa utilizamos dois corantes da família da rodamina (Rh-B e Rh-6G). No próximo capítulo vamos apresentar as principais propriedades físicas e químicas dos sistemas micelares.

# Capítulo 4

## Sistemas micelares

### 4.1 Surfactantes

Os surfactantes compreendem uma importante classe de substâncias químicas, principalmente devido a sua capacidade em modificar algumas propriedades do meio onde se encontram, como por exemplo: diminuir a tensão superficial de um líquido. Eles são a base dos detergentes, além de serem fundamentais para a composição de emulsões, microesferas, suspensões e aerossóis. Devido a sua grande possibilidade de aplicação são amplamente utilizados em diversos setores da indústria, destacando a farmacêutica e a petro-química [23].

O termo surfactante é derivado da contração da expressão inglesa *surface active agent*, que significa agente de atividade superficial. Como o nome indica, é um composto caracterizado pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais, tais como ar-água, óleo-água, e na superfície de sólidos. O termo interface denota o limite entre duas fases imiscíveis, enquanto o termo superfície indica que uma das fases é gasosa, geralmente o ar. Devido a essa característica, os surfactantes, também chamados de tensoativos, são moléculas que diminuem a tensão superficial de soluções aquosas.

As moléculas dos surfactantes podem ser de origem natural (vegetal ou animal) ou sintética, sendo que a grande maioria disponível comercialmente é de origem sintética, conhecidas como petro-químicos, sendo sintetizadas a partir de derivados do petróleo. Os de origem natural são conhecidos como óleos-químicos e são tipicamente obtidos a partir de fontes como lipídeos simples (ácido carboxílico), lipídeos

complexos (ácidos graxos contendo fósforo, bases nitrogenadas) e ácidos bilíacos, tais como ácido cólico.

Surfactantes são as unidades de base das diferentes formas de cristais líquidos liotrópicos e de outros tipos de organização chamados de sistemas vesiculares (sistemas em bicamadas) [24]. Os surfactantes são compostos anfifílicos, orgânicos ou organometálicos (os íons metálicos estão diretamente ligados a átomos de carbono) que formam colóides ou micelas em solução. Estes compostos, em determinadas condições de temperatura, pressão e concentrações relativas dos diferentes componentes, apresentam a formação de superestruturas (agregados moleculares que se organizam no espaço), exibindo algum grau de ordem.

As moléculas anfifílicas são aquelas que, numa mesma estrutura, apresentam regiões que se comportam de forma muito diferente na presença de outras moléculas que possuam momento de dipolo elétrico ou não. Assim, em uma estrutura anfifílica coexistem uma região altamente polar do ponto de vista elétrico, e outra apolar. O elemento Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) é um bom exemplo de uma molécula anfifílica, cuja estrutura química está ilustrada na figura abaixo. Este composto apresenta uma longa cadeia alquílica, praticamente insolúvel em água, ligada covalentemente a um grupo iônico, sulfato de sódio.

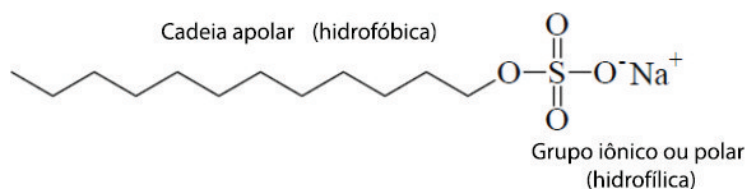


Figura 4.1: Estrutura química de uma molécula anfifílica, o composto Dodecil Sulfato de Sódio (SDS).

#### 4.1.1 Classificação dos surfactantes

Na estrutura das moléculas dos tensoativos existem zonas distintamente hidrofílicas (interagem fortemente com as moléculas de água) e hidrofóbicas (interagem fracamente com as moléculas de água). Como dito anteriormente, este tipo de molécula é chamada de anfifílica, pois possuem ambas regiões estruturais (hidrofílica

e hidrofóbica). Esse tipo de molécula pode se associar de diferentes maneiras, dependendo principalmente do pH da solução.

A região hidrofóbica da molécula é apolar e em geral constituída por uma cadeia hidrocarbonada constituída tipicamente entre 8 e 20 átomos de carbono. As cadeias podem ser hidrogenadas ou fluoradas, lineares ou ramificadas, contendo ou não duplas ligações. Esta região possui grande solubilidade em hidrocarbonetos ou solventes não polares, exemplo de grupos hidrofóbicos:  $C_nH_{2n+1}$ ,  $C_6H_4 - C_nH_{2n+1}$  e alguns radicais contendo cadeias longas de hidrocarbonetos, com ou sem anéis aromáticos.

Os grupos hidrofílicos podem diferir bastante na sua natureza química, podendo ser polares, iônicos (catiônicos ou aniônicos) ou zwitteriônicos. A classificação do detergente em geral feita de acordo com a natureza do seu grupo hidrofílico. A região hidrofílica é altamente solúvel em água ou outros solventes polares, sendo alguns exemplos:  $OH$ ,  $N(CH_3)_3Br$ ,  $CO_2H$ ,  $SO_3$ . A figura 4.2 mostra a estrutura química de alguns surfactantes típicos.

TIPO	AGENTE TENSOATIVO	FORMULA
CATIÔNICOS	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_3Br^-$
	Cloreto de cetilpiridino (CICP)	$CH_3(CH_2)_{15}N^+ \text{ (piridina)} Cl^-$
ANIÔNICOS	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OCO]_2CHSO_3Na^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[CH_3(CH_2)_{15}O]_2PO_2^-$
NÃO IÔNICOS	Polioxietileno (9-10) p-tercotil fenol (Triton X-100)	$(CH_2)_3C(CH_2)(CH_2)_2 \text{ (fenol)} (OCH_2CH_2)_{20} OH$
	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_{23}OH$
ANFÓTEROS	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3OSO_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3COO^-$

Figura 4.2: Estrutura molecular de surfactantes típicos [24].

## 4.2 Comportamento dos surfactantes em solução

Quando adicionamos surfactantes em uma solução, precisamos analisar o comportamento das propriedades físico-químicas com o aumento da concentração molar



do surfactante. Um experimento simples para entender como se modificam tais propriedades é adicionar detergente em um recipiente com água e verificar o que ocorre com a solução (água + detergente) quando aumentamos a concentração de detergente. Para caracterizar esta solução analisamos a intensidade de luz espalhada pela solução quando incidimos luz (laser) sobre a mesma.

O espalhamento de luz nos dá informação a respeito do que está ocorrendo no interior da solução. Portanto a dispersão da luz é um fenômeno que mede a intensidade de espalhamento da amostra. Um arranjo experimental simples para se fazer esta análise é incidir um feixe de luz laser sobre a solução e medir a intensidade de luz que chega no detector colocado a  $90^\circ$ , como mostra a figura abaixo.

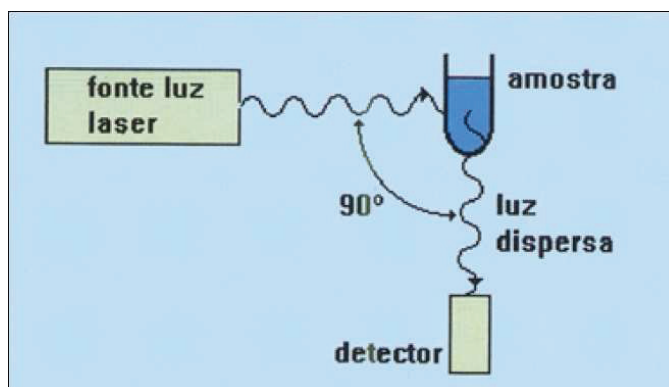


Figura 4.3: Esquema de um arranjo experimental para medir espalhamento da luz por uma solução [25].

Verificamos que, com a técnica experimental ilustrada na figura 4.3, podemos obter informações do que está acontecendo no interior da solução. Os resultados deste experimento mostram que à medida em que aumentamos a densidade de surfactante na solução, a intensidade da luz espalhada varia com o aumento da concentração do surfactante. Isto é evidenciado na figura 4.4, onde verifica-se que para baixas concentrações pouca luz é dispersa, mas em determinada concentração de detergente inicia-se um aumento brusco da intensidade de espalhamento.

Analisando a figura 4.4, surgem algumas perguntas: Por quê quando aumentamos a concentração molar de surfactante o espalhamento de luz aumenta?, O que está ocorrendo no interior da solução? As respostas para essas perguntas são dadas observando a figura 4.5 que representa uma esquematização do que está ocorrendo na solução a medida em que adicionamos detergente.

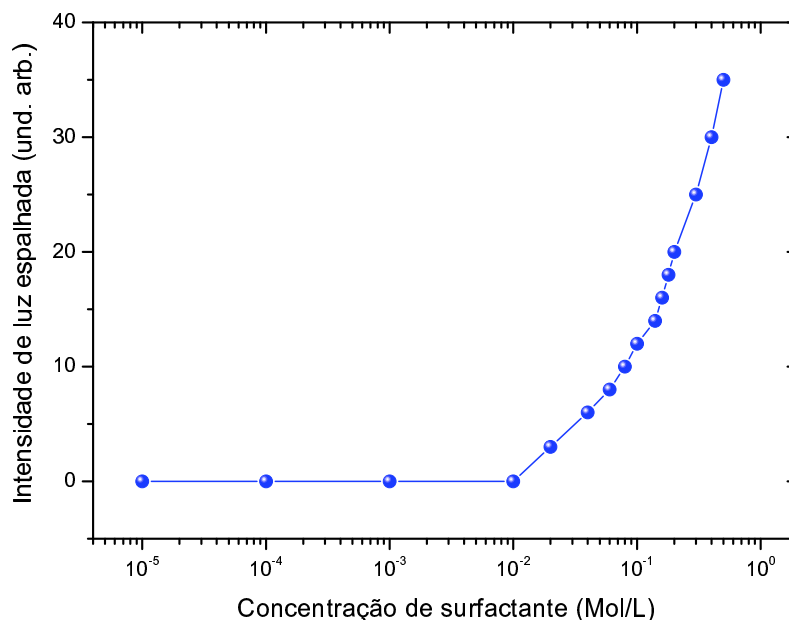


Figura 4.4: Intensidade de luz espalhada em função da concentração de surfactante em soluções aquosas.

Na figura 4.5, temos a representação do processo formação de agregados moleculares em solução aquosa. Verificamos que este tipo de molécula apresenta coexistência de dois comportamentos opostos (hidrofílico e hidrofóbico) numa única estrutura. Devido essa coexistência, os grupos polares encontram-se "mergulhados", orientados na direção das moléculas de água, com as quais interagem fortemente; a localização e orientação das cadeias hidrofóbicas dependerá da população da interface. Enquanto existirem poucas moléculas na interface (baixas concentrações), haverá espaço suficiente para que as cadeias se disponham paralelamente à superfície, ainda que não "mergulhadas" (Fig. 4.5a). A medida em que o número de moléculas aumenta, a falta de espaço, bem como as interações entre as próprias cadeias, fazem com que as moléculas se orientem perpendicularmente à superfície (Fig. 4.5b). Continuando a aumentar a concentração de detergente, chega-se à situação em que a interface não consegue suportar mais moléculas, pois encontra-se coberta por uma monocamada de detergente com a espessura igual ao comprimento de uma molécula, monocamada (Fig. 4.5c). Nestes casos, observamos que praticamente nenhuma luz é espalhada;

isto é, ainda não existe a formação de agregados moleculares suficientes para espalhar luz.

De acordo com a figura 4.4, existe uma concentração na qual o espalhamento aumenta bruscamente, indicando uma mudança estrutural na solução (fig 4.5d), ou seja está ocorrendo no interior da solução a formação de agregados moleculares. Por esta razão, a solução começa a espalhar muito mais luz. Concentrações de detergente ainda superiores fazem aumentar o número de agregados e conseqüentemente a quantidade de luz dispersa pela solução (Fig. 4.5e).

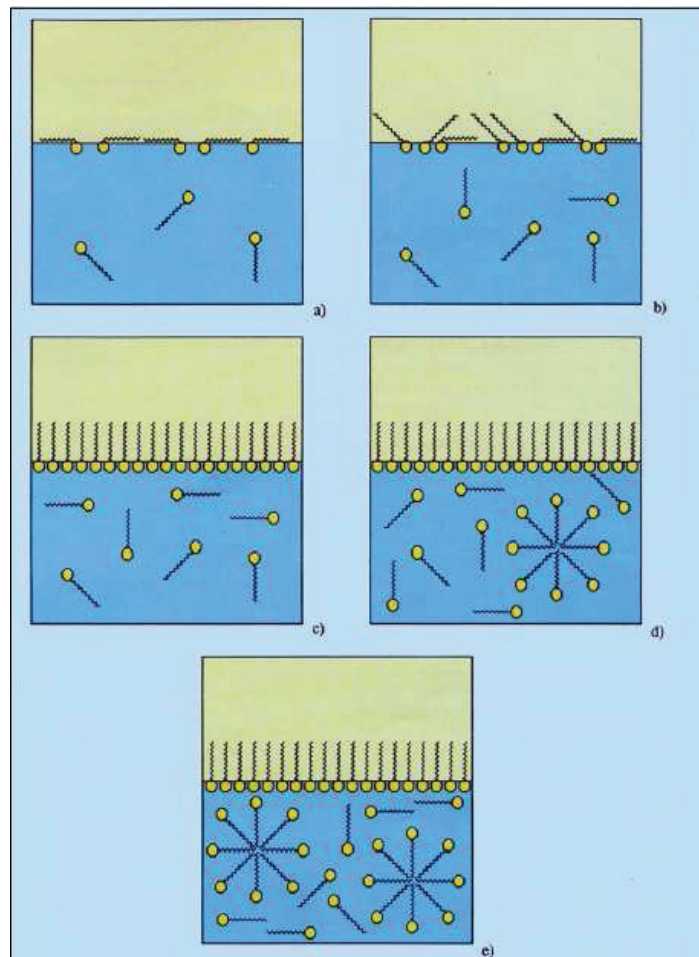


Figura 4.5: Esquemática do comportamento das moléculas de surfactante em solução aquosa com o aumento da concentração [25].

### 4.3 Concentração micelar crítica (CMC)

Uma das principais características comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados moleculares em solução aquosa, a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados micelas, que possuem ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Em concentrações acima do CMC as micelas possuem um diâmetro médio de 3-6  $\mu\text{m}$  o que representa de 30-200 monômeros [24]. A figura 4.6 mostra o comportamento do surfactante abaixo do CMC e acima do CMC. Abaixo do CMC o surfactante está predominantemente na forma de monômeros. Na região pré-micelar inicia-se o processo de formação de agregados de monômeros.

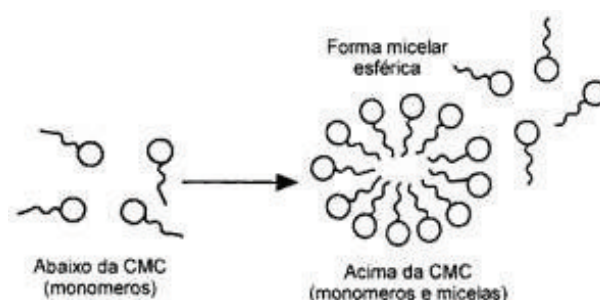


Figura 4.6: Esquemática do comportamento das moléculas de surfactante em solução aquosa com o aumento da concentração [24].

Alguns valores típicos de CMC para surfactantes mais comuns [24];

Aniônico:  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  mol/L

Catiônico:  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  mol/L

Não iônico:  $10^{-5}$  -  $10^{-1}$  mol/L

Zwitteriônica:  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  mol/L

A micela é o agregado mais simples, que é um *cluster* de moléculas de detergente em água, figura 4.7. A forma estrutural da micela vai depender do tipo de surfactante utilizado na solução, bem como da temperatura e das interações entre os grupos polares. As micelas são geralmente globulares, contudo, estas estruturas podem

ser elipsóides, cilíndricas e em camadas. O formato e o tamanho da micelas é função da geometria molecular dos surfactantes bem como das condições da solução, tais como: concentração, temperatura, pH e força iônica. A formação de micelas é acompanhada por mudanças distintas em várias propriedades físicas tais como espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos. O tamanho das micelas variam entre 0,1 e 0,001  $\mu\text{m}$  de diâmetro em soluções coloidais.

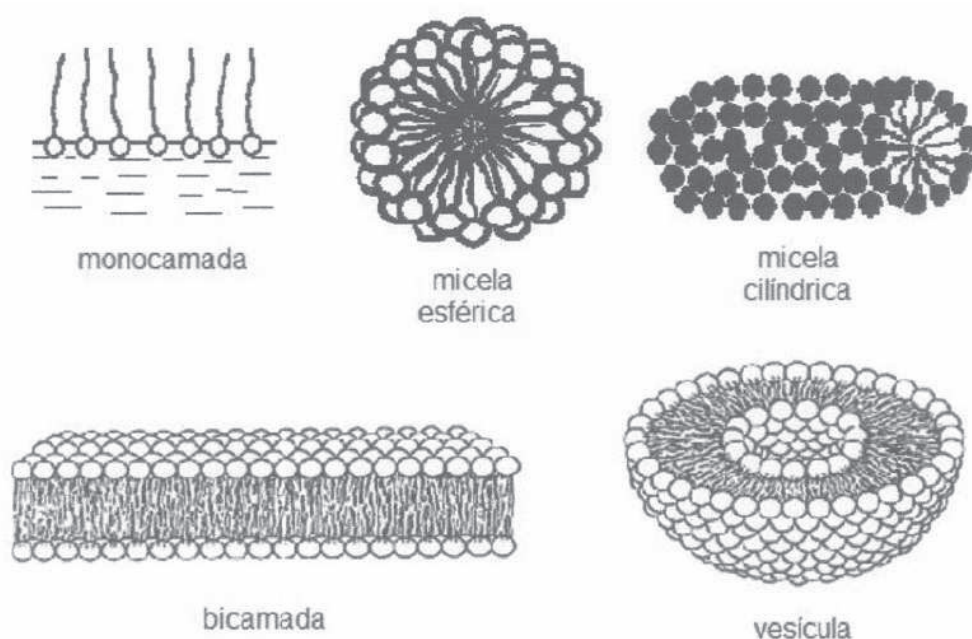


Figura 4.7: Representação esquemática de diversos agregados formados por moléculas anfífilas [26].

No presente capítulo, apresentamos as principais características dos surfactantes em solução aquosas. Descrevemos o processo de formação de micelar, onde verificamos a existência de uma concentração micelar crítica (CMC). Nesta Tese utilizamos em nossos experimentos o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). No próximo capítulo descrevemos o sistema *random laser*, suas características gerais e seus conceitos teóricos.

# Capítulo 5

## Random Lasers

### 5.1 Introdução

No início da década de 60, houve uma revolução científica e tecnológica quando Maiman [2] consegue construir o primeiro sistema capaz de gerar luz coerente (o LASER). A partir desta descoberta, inicia-se uma verdadeira corrida em busca de meios de ganho capazes de gerar luz laser. Na contra mão dos sistemas convencionais (laser convencional), Letokhov, em 1967, demonstrou teoricamente que é possível amplificar luz através de um meio espalhador com coeficiente de absorção negativa, i.e. ganho [9].

A idéia de Letokhov estava baseada no processo de amplificação de luz em meios interestelares na presença de espalhadores, como por exemplo, partículas de poeira cósmica. Os fótons difusos emitidos por este sistema através de algum mecanismo (meio de ganho) poderiam aumentar seu número, isto é, amplificar a luz, funcionando como um tipo de reator fotônico [10].

Para os padrões do sistema convencional (laser convencional  $\rightarrow$  meio de ganho colocado entre uma cavidade ressonante), a proposta feita por Letokhov parecia absurda, pois em um sistema laser temos que minimizar as perdas geradas por espalhamento dentro da cavidade. Assim, o espalhamento atua de forma prejudicial ao sistema laser, diminuindo o processo de ação laser. Mas, em meados de 1968, Letokhov publica um trabalho onde demonstrou experimentalmente que é possível amplificar luz através de um sistema espalhador [10]. A eficiência da emissão de luz dada pelo sistema proposto era muito baixa, tornando-a inviável para alguma apli-

cação na época. Mas o trabalho de Letokhov foi o marco inicial do desenvolvimento de diversos modelos que explicam os resultados experimentais e teóricos obtidos nos mais diversos sistemas espalhadores com ganho.

O sistema proposto e estudado por Letokhov passou relativamente despercebido por mais de três décadas, até experiências realizadas pelo grupo de Lawandy em meados da década de 90. Lawandy e colaboradores [11], publicaram um trabalho onde mostraram experimentalmente as propriedades espectrais de um laser de corante contendo uma suspensão coloidal de partículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ). Os mesmos observaram que a emissão desse sistema exibia propriedades espectrais e temporais características de um laser multi-modo. Apesar desse sistema não possuir cavidades externas, verificou-se que a energia de excitação do limiar para a ação laser é surpreendentemente baixa. Para explicar o efeito, sugeriu-se uma amplificação difusa com retro-alimentação não ressonante.

Este sistema tem como principal característica a possibilidade de gerar amplificação laser fundamentada num sistema puramente desordenado, contendo partículas distribuídas aleatoriamente num meio de ganho. Este tipo de sistema ficou conhecido como *Random Laser*. O mesmo possui uma propriedade peculiar que é a ausência de uma cavidade definida (como vimos no capítulo 2, no laser convencional, essa cavidade é formada por espelhos). Portanto, nos lasers aleatórios (*random lasers*) as partículas espalhadoras desempenham o papel de espelhos, refletindo a luz dentro do meio de ganho.

Depois da publicação do trabalho do grupo de Lawandy, o tema *Random Laser* teve grande repercussão na comunidade científica de óptica, dando início a uma nova linha de pesquisas no que diz respeito à ação laser em meios espalhadores com ganho. Desde então, inúmeros trabalhos teóricos e experimentais foram realizados com o intuito de compreender o mecanismo responsável pela ação laser desses sistemas [16].

Entretanto, alguns trabalhos questionavam a possibilidade de gerar luz laser num processo de amplificação difusa. Em meados de 1995, o grupo de Wiersma [37] publicou um trabalho no qual questionava a existência do *Random Laser*. Para o grupo, um sistema de amplificação difusa não era capaz de gerar luz com características de um laser. Outro fato que gerou controvérsia foi o sistema exposto pelo grupo de Lawandy, pois contestavam o caráter da emissão espectral das soluções de corante

com e sem espalhadores. A explicação proposta para o sistema é que o processo envolvido é uma amplificação da emissão espontânea (*ASE*, *Amplified Spontaneous Emission*) na geração de luz com características lasers.

Para o sistema em questão, Wiersma e colaboradores, mostraram que dentro da região de amplificação limitada pelo sistema de bombeamento (*Pump*), a *ASE* ocorrerá nas direções de ganho máximo. Se o diâmetro do feixe laser (*spot*) de bombeamento for muito alargado quando incidir frontalmente na amostra e dependendo da energia de bombeamento, será criada uma região amplificada na face frontal da amostra no formato geométrico de um disco, por onde se desenvolvera a *ASE*. Portanto, este tipo de amplificação é gerado pelas paredes da cubeta (recipiente que contém a amostra). Assim que se inicia o processo da *ASE*, subsequentes emissões serão eficientemente, convertidas em *ASE*, num processo cíclico de emissões e absorção estimuladas.

Uma observação feita é que para um regime de bombeamento com pulso estreito, o mecanismo da *ASE* é insignificante para gerar emissão estimulada. Portanto, conclui-se que para o arranjo experimental (modo pulsado, arranjo transversal, intensidade de excitação e concentração de corante) proposto no trabalho de Lawandy e colaboradores deveria ser ter *ASE* e não ação laser. Outra conclusão do trabalho de Wiersma e colaboradores é que a influência das partículas espalhadoras seria apenas para causar alguns espalhamentos, sugerindo que elas somente redistribuiriam isotropicamente o efeito da emissão espontânea amplificada num meio de alto ganho. Os mesmos também sugeriram que o *Random Laser* deveria ser compreendido como uma *ASE* difusa, proposta por Letokhov [9], no final da década de 60.

Depois do trabalho do grupo de Wiersma, surgiram alguns trabalhos que foram fundamentais para a constatar as diferenças entre *ASE* e *Random Laser*. Podemos destacar os trabalhos Noginov e colaboradores [39] em 1995, Sha e colaboradores [41] em 1996 e Beckering e colaboradores [47] em 1997. Estes trabalhos mostraram que existe uma forte dependência do limiar do *Random Laser* com a concentração de espalhadores. Portanto, está ocorrendo um aumento da amplificação da luz com acréscimo de espalhadores na amostra, fato este que não ocorre no mecanismo da *ASE*, pois se esperaria que com o aumento da concentração de espalhadores o efeito da *ASE* seria inibido, o que não acontece.

Posteriormente, Balachandran e colaboradores [13] construíram um modelo para



o *Random Laser* e procuraram propositalmente comparar o modelo do limiar de ganho proposto com o modelo da *ASE* difusa. Demonstraram que a *ASE* não poderia explicar o limiar laser, pois a equação da *ASE* difusa não se ajusta aos dados experimentais e não se verifica a dependência com a concentração de espalhadores. Portanto, o modelo baseado na *ASE* é inadequado para ajustar o limiar de ganho. Assim, de acordo com Ambartsumyan e colaboradores, o modelo da *ASE* difusa para uma geometria cilíndrica e para um pico de excitação com seção transversal circular, assim como o *random laser*, o limiar de ganho crítico  $\gamma_c$  poderia ser previsto pela seguinte equação [13]:

$$\gamma_c = \left\{ \frac{l_t}{3} \left[ \left( \frac{2,4}{R} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{H} \right)^2 \right] \right\} \quad (5.1)$$

onde  $R$  é o raio da região de excitação e  $H$  é o comprimento de penetração do laser de bombeamento dado por:

$$H = 3 \sqrt{\frac{l_t}{3\alpha_p}} \quad (5.2)$$

onde  $l_t$  é comprimento de transporte e  $\alpha_p$  é coeficiente de absorção.

Na equação 5.1 observa-se que  $\gamma_c$  é independente de  $l_t$ , ou seja, falta de dependência de  $\gamma_c$  com a concentração de espalhadores, o que é totalmente contraditório aos experimentos de Lawandy [12] e Beckering [47].

Inúmeros trabalhos sobre *Random Laser* foram realizados e novas características surgiram acentuando-o ainda mais como um sistema independente da *ASE*, como por exemplo: a emissão bicromática [13] e o fenômeno de re-absorção [39].

Atualmente, o sistema *random laser* é bem conhecido e o mecanismo responsável pela ação laser é bastante estudado. Novos experimentos e teorias têm surgido no intuito de explicar as características desse sistema, bem como potenciais aplicações [22]. Podemos encontrar o *random Laser* nas mais diversas configurações como por exemplo: soluções de corantes e matrizes poliméricas de corantes ambas, com partículas espalhadoras, pó de cristais de ZnO, cristais líquidos, soluções aquosas entre outros [16]. Todos estes sistemas são freqüentemente chamados de *random Lasers*, apesar de possuírem diferentes mecanismos de retro-alimentação. Portanto, podemos classificar o *random Laser* em duas categorias: (i) *random Laser* incoerente e *feedback* não ressonante, (ii) *random Laser* com *feedback* coerente e ressonante.

## 5.2 Características Gerais

Como vimos anteriormente, sistemas do tipo *random laser* foram primeiramente propostos teoricamente por Letokhov na década de 60, usando a teoria de espalhamento de luz, basicamente as equações de difusão. No entanto, sabe-se que espalhamento dentro da cavidade laser é prejudicial para o processo da ação laser, porque o mesmo reduz a retro-alimentação coerente da luz em lasers convencionais. Este foi um dos motivos que tornou o sistema proposto por Letokhov não atrativo para época, não apresentando nenhum trabalho relevante por mais de três décadas.

Em 1994 o grupo de Lawandy, estudando sistemas puramente desordenados em um meio de ganho, observou uma redução do espectro de emissão quando a densidade do meio espalhador atingiu um determinado valor [11]. Este fenômeno foi chamado de emissão tipo laser e lembrou o trabalho original de Letokhov [9]. O trabalho de Lawandy e colaboradores foi o marco inicial nas pesquisas em sistemas espalhadores com ganho, que mais tarde ficou conhecido como *random Laser*. Sua contribuição foi muito valiosa, pois além de resgatar a idéia de Letokhov, estimulou pesquisadores experimentais e teóricos a desenvolver trabalhos nesta área e, que desde então, experimentos e teorias estão se desenvolvendo, quase na mesma velocidade.

O sistema usado por Lawandy e seus colaboradores foi uma solução de rodamina 640 (Rh-640) perclorada, diluída em metanol, contendo uma suspensão de nanopartículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) com um diâmetro médio de 250 nm e índice de refração  $\eta = 2,7$ . A solução de corante (Rh-640) é o meio de ganho do sistema, sendo responsável pela absorção e emissão da luz. As partículas espalhadoras são fortíssimos centros espalhadores responsáveis pela amplificação da luz dentro do meio. Para se obter a emissão, as moléculas do corante são excitadas opticamente por um laser pulsado Nd:YAG. O papel principal das partículas espalhadoras é fornecer a realimentação necessária para ocorrer a emissão com características laser.

Os resultados desse trabalho mostraram que a presença de espalhadores no meio de ganho altera de forma significativa a natureza da emissão do meio, ocorrendo um estreitamento na sua banda espectral, variando de  $\approx 70$  nm até  $\approx 4$  nm, quando era aumentada a energia de bombeamento. Observaram também que a duração dos pulsos emitidos sofria uma redução drástica acima do limiar de  $\approx 4$  ns para

100 ps [11]. Neste trabalho, ficou evidente que relacionando a largura de linha de emissão e os aspectos da emissão espectral sobre o limiar laser, temos a indicação que a retro-alimentação tem frequência não-ressonante, baseado na teoria de Letokhov [10].

Em 1997, Beckering e colaboradores [47] publicaram um trabalho onde mostraram que o limiar laser de emissão é fortemente dependente da densidade ( $\rho$ ) de partículas espalhadoras e da concentração de corante ( $C_{Rh}$ ). Verificaram que o aumento da densidade do meio espalhador diminui o limiar laser do sistema, diminuindo ainda mais com o aumento da concentração do corante. Foi também observado que o aumento desses parâmetros ( $\rho$  e  $C_{Rh}$ ) implica na redução temporal da largura do pulso emitido.

Na figura 5.1, ilustramos um esquema típico de um sistema *andom Laser*, constituído de um meio de ganho (solução de corante) contendo partículas distribuídas aleatoriamente. O sistema é bombardeado opticamente por um pulso laser (*PUMP*), o qual gera em seu interior múltiplos espalhamentos.

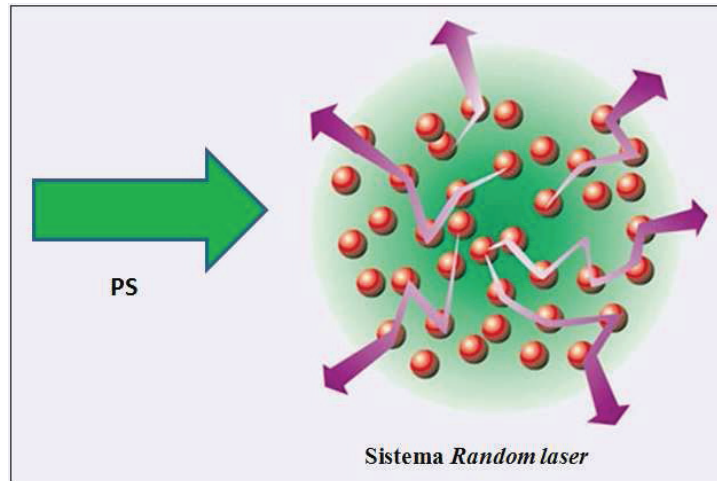


Figura 5.1: Esquema do sistema Random Laser, com o meio de ganho e as partículas espalhadoras distribuídas de forma aleatória. PS representa o feixe laser de bombeamento.

Com a incidência de um pulso laser de bombeamento, as moléculas do corante são excitadas e emitem luz (inicialmente na forma de emissão espontânea que é amplificada através do processo de emissão estimulada). As partículas espalhadoras desempenham um papel fundamental neste sistema, pois são elas que aprisionam

a luz gerada no interior da amostra, fazendo com que o comprimento do caminho percorrido pelo fótons seja aumentado em várias ordens de grandeza antes de sair da mesma. Apesar de não existir uma cavidade, com os altos ganhos apresentados pelos corantes, a taxa de saída de fótons poderá ser facilmente igualada a taxa de criação, e isto é exatamente a condição para que ocorra a ação laser. A emissão se dará em todas as direções, mas mesmo assim apresentará algumas características de uma emissão laser convencional.

### 5.3 Conceitos teóricos

Como mencionado anteriormente, o modelo da *ASE* difusa não foi capaz de explicar os resultados experimentais obtidos para a dependência do limiar laser com a densidade do meio espalhador. Para explicar estes resultados, Balachandran e colaboradores [13] apresentaram um modelo fundamentado em equações de taxa para um sistema de laser corante de dois níveis incluindo as propriedades espectrais do sistema de ganho. Para quantificar o mecanismo de realimentação laser, utilizaram métodos de Monte Carlo para o problema de múltiplos espalhamentos.

Neste trabalho, apresentam um modelo teórico e dados experimentais que confirmam a idéia de que o sistema se comporta como um anel laser no limite da fase aleatória com espalhadores que promovem a alimentação necessária para a ação laser. O modelo considera que o volume de amplificação é da forma de um cilindro com coeficientes de ganho homogêneos.

A geometria do modelo usada para o cálculo do limiar do *random laser* é representada na figura 5.2, onde é feita uma representação bidimensional de um volume cilindro de raio  $R$  e altura  $H$ . Essa geometria é usada devido ao fato de que quando o pulso de bombeamento incide na amostra, forma-se uma região de amplificação no formato de um cilindro na face frontal da amostra. O comprimento do cilindro é determinado pela profundidade de penetração ( $H$ ) do laser de bombeamento. Sendo que  $H$  pode ser expresso como:

$$H = 3\sqrt{\frac{l_t}{3\alpha_p}} \quad (5.3)$$

onde  $l_t$  é comprimento de transporte e  $\alpha_p$  é coeficiente de absorção.

A figura 5.2 representa um meio de ganho contendo partículas espalhadoras distribuídas aleatoriamente, mostrando a esquematização da propagação de fótons nesse meio efetuando múltiplos espalhamentos. Na figura, observamos duas regiões definidas V1 e V2: V1 é a região amplificadora, próxima à superfície, que é atingida pelo *PUMP* e V2 é a segunda região, mais interna, que não é atingida *PUMP*. Nesse sistema, os fótons emitidos pelo corante podem facilmente escapar da região de amplificação (V1), assim como podem permanecer nessa região. Alguns desses escapam para fora da região de ganho, indo restante para as regiões não bombeadas do meio ativo. Depois da seqüência de múltiplos espalhamentos, alguns fótons podem retornar para a região ativa, sofrendo assim uma maior amplificação.

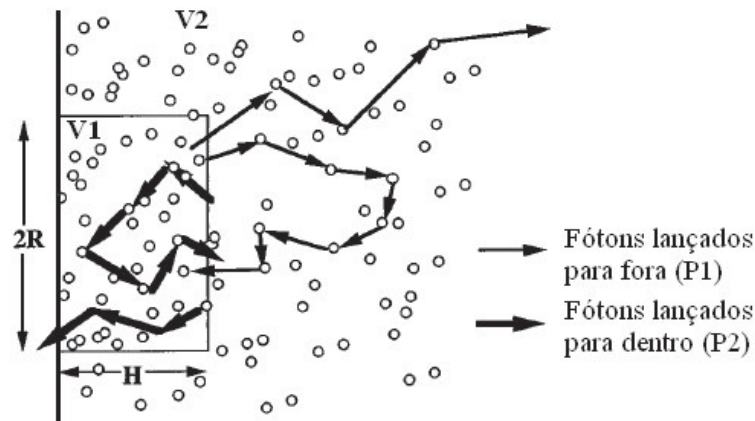


Figura 5.2: Esquematização do processo de múltiplo espalhamento dentro de um meio de ganho. P1 e P2 representam as probabilidades de caminhos aleatórios que os fótons podem percorrer nesse meio espalhador [13].

O processo de retorno promove a realimentação do sistema. Quando o espalhamento é forte, a probabilidade de retorno (*feedback*) é alta, então a alimentação tende a ser alta também. O limiar laser é determinado fazendo o balanço da taxa de fótons perdidos (fótons que são espalhados fora da região (V2)) com os gerados na região de amplificação (V1). O que levamos em consideração é a soma total do ganho que é o produto da amplificação por unidade de comprimento. Ou seja, com o aumento da taxa de fótons de bombeio, a taxa de fótons gerados na região espectral do primeiro ganho máximo alcança a taxa de fótons perdida. No entanto, para os fótons que estão fora da região de frequência máxima, a taxa de fótons gerada é menor que a taxa de fótons perdida. Então, a densidade de fótons ao redor da frequência

do máximo de ganho aumenta rapidamente. Esse repentino aumento resulta num colapso da largura da linha de emissão, gerando a ação laser desse sistema.

Com o método de rotas aleatórias, podemos calcular as probabilidades de retorno  $R_1$  e  $R_2$  dos fótons para o volume de ganho depois da incidência do *PUMP* e o comprimento média da trajetória total ( $L$ ). Portanto, com esses parâmetros podemos quantificar o mecanismo de retro-alimentação na forma de ganho do limiar usando a equação 2.3, discutida no capítulo 2.

Para está configuração foi feito uma analogia com o sistema laser convencional. Assim, os parâmetros  $R_1$ ,  $R_2$  e  $2L$  têm que ser redefinidos para o problema atual. Analisando a figura 5.2, observamos que  $R_1$  corresponde à probabilidade do fóton escapar de V1 entrar na região V2 e retornar para região de amplificação V1. Por outro lado  $R_2$  corresponde a probabilidade de um fóton entrar em V1 vindo de V2 e escapar da região V1. A distância média percorrida pelos fótons ( $L$ ) no meio de ganho corresponde ao comprimento  $2L$  da cavidade do laser convencional. Assim, a condição do limiar para o *random laser* pode ser escrita como [13]:

$$R_1 R_2 \exp[\gamma_{th} L] = 1 \quad (5.4)$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  são as probabilidades de encontrar os fótons dentro do meio de ganho,  $L$  é a distância média percorrida pelos fótons na região de amplificação e  $\gamma_{th}$  é o ganho por unidade de comprimento do meio no limiar laser. Esta equação (5.3) é válida somente para *Random Lasers* com *feedback* não ressonante (difusos). O ganho ( $\gamma_{th}$ ) é determinado pela simulação e é aplicado em um modelo de dois níveis para um laser de corante para encontrar a população os estados excitados ( $N_2$ ) e fundamental ( $N_1$ ) e a intensidade de emissão laser ( $I_e$ ) do meio, relacionados pelas equações de taxa:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = [1 - N_2(t)]B_b I_b(t) - N_2(t) \int B_e(\lambda) I_e(\lambda, t) d\lambda - N_2(t)\Gamma \quad (5.5)$$

$$\frac{dI_e(\lambda, t)}{dt} = c[\gamma_0(\lambda)N_2(t) - \gamma_{th}]I_e(\lambda, t) + \eta(\lambda)N_2(t) \quad (5.6)$$

onde  $I_b$  é a intensidade de bombeamento,  $B_b$  e  $B_e$  são os coeficientes de Einstein para o bombeamento e emissão respectivamente, obtidos a partir dos valores experimentais para as seções de choque de emissão e bombeamento e  $\eta N_2$  é o termo

de emissão espontânea que inicia a ação laser.  $\Gamma$  é a taxa de emissão espontânea ( $\Gamma = 1/\tau$ ) determinada experimentalmente,  $\gamma_0$  é o ganho total do sistema e  $c$  a velocidade da luz no meio.

Resolvendo as equações acima (5.4 e 5.5) numericamente, Balachandran e colaboradores observaram que modelo se ajustava perfeitamente com os resultados experimentais obtidos [13]. A modelagem do sistema *random laser* mostrou que existe uma grande diferença entre este sistema e a ASE difusa.

### 5.3.1 Parâmetros característicos do sistema

Em um sistema *random laser*, a luz sofre praticamente dois processos simultâneos: múltiplos espalhamentos e amplificação. Portanto, a descrição do transporte de luz num meio necessita da caracterização dos processos de interação entre o campo de radiação e o meio em questão. Para tanto, utilizamos duas grandezas para quantificar a magnitude de interação da luz: a amplitude de espalhamento  $X$  ( $X$  é  $s$  para espalhamento e  $a$  para absorção) de uma partícula com o campo, e o número de partículas no meio. Assim, a forma de interação pode ser quantificada por [15]:

$$\kappa_X = N\sigma_X \quad \text{ou seu inverso} \quad l_X = \frac{1}{N\sigma_X} \quad (5.7)$$

onde  $\kappa_X$  é o coeficiente de interação, e tem as dimensões de inverso de comprimento.

A expressão 5.6 indica como o material influencia o campo de onda pela interação  $X$ . A figura 5.3 esquematiza o comportamento da intensidade da luz ao atravessar um meio espalhador. Verificamos que a intensidade do feixe diminui, podendo este efeito estar associado ao espalhamento ou absorção da luz.

Considere deslocamento ao longo do eixo  $z$ . Tomando como referência todo o deslocamento  $dz$  percorrido no meio, a intensidade é reduzida por uma fração proporcional à intensidade  $I$  que pode ser escrita como:

$$dI = -\kappa_X I dz \quad (5.8)$$

Resolvendo a equação 5.7, encontramos a expressão para a lei de Beer:

$$I(z) = I_0 e^{-\kappa_X z} \quad (5.9)$$

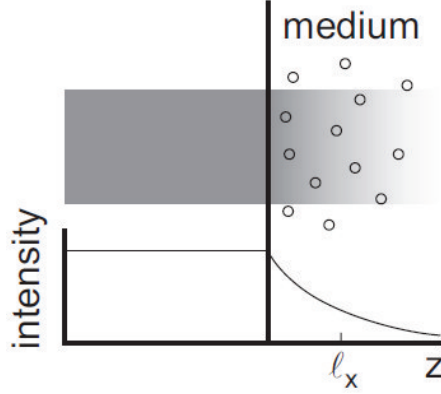


Figura 5.3: Esquema da incidência de um feixe de luz em um meio espalhador.  $l_X$  é um comprimento característico [15].

O parâmetro  $l_X = \kappa_X^{-1}$  representa uma escala de comprimento: a distância percorrida na qual a intensidade no feixe é reduzida para  $I_0/e$ , por espalhamento e/ou absorção.  $l_X$  é o livre caminho médio, a distância média entre dois eventos de espalhamentos ou absorção.

Na figura 5.3, vamos supor que o meio espalhador esteja mergulhado em uma solução de corante. Nesta situação, temos a coexistência dos parâmetros de absorção ( $\kappa_a$ ) e espalhamento ( $\kappa_s$ ) simultaneamente, pois o meio espalha e absorve. Neste caso, o espalhamento é muito mais importante porque reduz a intensidade do feixe incidente muito mais rápido do que faz a absorção: a interação que tiver o maior coeficiente determina o regime de transporte. O efeito combinado é chamado de coeficiente de extinção, e sua magnitude é dada por [15]:

$$\kappa_{ext} = \kappa_a + \kappa_s \quad (5.10)$$

Escrevendo em termos do parâmetro de comprimento temos:

$$\ell_{ext}^{-1} = \ell_a^{-1} + \ell_s^{-1} \quad (5.11)$$

O comprimento de absorção  $l_a$  é dado por:

$$l_a = \frac{1}{\rho\sigma_a} \quad (5.12)$$

onde  $\rho$  é a concentração de moléculas de corante e  $\sigma_a$  é a seção transversal de absorção.



Nesta configuração, existem duas outras escalas de comprimento relevantes: o tamanho do sistema  $L$  e o comprimento de onda  $\lambda$ . Para esta situação admitimos que  $\lambda \ll l_X \ll L$ . Um meio com  $L \ll l_X$  é opticamente fino: a interação com a luz é fraca, a intensidade é reduzida por uma fração da ordem de  $l_X/L$ , e o sistema pode ser considerado essencialmente transparente.

Para analisar o espalhamento em um sistema do tipo *random laser*, necessitamos estar em um regime de múltiplos espalhamentos. Assim, temos que satisfazer a seguinte condição:

$$\lambda \ll l_s \ll L \quad (5.13)$$

onde  $l_s$  é o livre caminho médio de espalhamento, definido como:

$$l_s = \frac{1}{\rho \sigma_s} \quad (5.14)$$

onde  $\rho$  é a densidade do meio espalhador e  $\sigma_s$  é a seção transversal de espalhamento.

Com  $l_s \ll L$ , garantimos que estamos num regime de múltiplos espalhamentos. Nesta situação, a equação 5.14 não tem validade, porque os múltiplos espalhamentos, podem reintroduzir a luz espalhada na direção do feixe incidente.

Quando admitimos a condição dada pela equação 5.11, podemos desconsiderar o caráter ondulatório da luz, e que a luz encontra muitos eventos de espalhamento no meio. O transporte pode ser considerado como partículas de luz com uma certa distribuição no espaço semelhante ao problema de rotas aleatórias, com um comprimento de passo igual ao livre caminho médio de espalhamento. O grau de aleatoriedade nesse caminho depende de como cada evento de espalhamento muda a direção do caminho, e da seção transversal de espalhamento.

O processo de espalhamento é descrito pelo livre caminho médio de espalhamento  $l_s$  e o livre caminho médio de transporte  $l_t$  que é definido como a distância média que a luz viaja no meio antes que sua direção de propagação se torne aleatória.

O livre caminho médio de transporte ( $l_t$ ) é dado por:

$$l_t = \frac{l_s}{1 - \langle \cos\theta \rangle} \quad (5.15)$$

onde  $\langle \cos\theta \rangle$  é o co-seno médio do ângulo de espalhamento.

O espalhamento Rayleigh é um exemplo de  $\langle \cos\theta \rangle = 0$ , implicando em  $l_t = l_s$ . No espalhamento Mie,  $\langle \cos\theta \rangle = 0,5$ , assim  $l_t = 2l_s$ . O parâmetro  $l_t$  é uma

escala de comprimento muito importante, pois fornece a indicação em que regime de espalhamento trabalhamos.

Existem três regimes para a propagação da luz em meios espalhadores:

(i) No *regime balístico*,  $l_t$  é da ordem do tamanho da amostra ( $l_t \approx L$ ). Neste regime, o transporte da luz tem a probabilidade de ocorrência de poucos espalhamentos dentro do meio;

(ii) No *regime difusivo*,  $\lambda \ll l_t \ll L$ . Neste caso,  $L \gg l_t$ , conseqüentemente, a propagação da luz no sistema não pode ser explicada sem uso de processos de múltiplos espalhamentos.

(iii) No *regime de localização*,  $kl_t \simeq 1$ , onde  $k = 2\pi/\lambda$  é o vetor de onda no meio aleatório.

Para descrever o processo de amplificação da luz em meios aleatórios, temos de definir mais duas escalas de comprimento: o comprimento de ganho ( $l_g$ ) e o comprimento de amplificação ( $l_{amp}$ ). O comprimento de ganho  $l_g$  é definido como o comprimento do caminho sobre o qual a intensidade da luz é amplificada por um factor  $e$ . O comprimento de amplificação  $l_{amp}$  é definido como a distância média (rms) entre os pontos de início e fim do caminho de comprimento  $l_g$ . Assim, definimos  $l_{amp}$  como [32]:

$$l_{amp} = \sqrt{\frac{l_t l_g}{3}} \quad (5.16)$$

Em um meio sem espalhamento,  $l_{amp}$  é igual a  $l_g$ . O comprimento ganho  $l_g$  é o análogo ao comprimento inelástico  $l_i$  definido como o comprimento percorrido no qual a intensidade da luz é reduzida por um fator de  $1/e$  pela absorção. Então, comprimento de amplificação  $l_{amp}$  é análogo ao comprimento de absorção  $l_{abs}$ , descrito como:

$$l_{abs} = \sqrt{\frac{l_t l_i}{3}} \quad (5.17)$$

No regime difusivo, temos que:

$$l_{amp} = \sqrt{D\tau_{amp}} \quad (5.18)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão e  $\tau_{amp}$  é tempo de amplificação. Estas duas grandezas são dadas por [16]:

$$D = \frac{vl_t}{3} \quad \tau_{amp} = \frac{l_g}{v} \quad (5.19)$$

onde  $v$  é a velocidade da luz.

Para um meio de amplificação aleatória (*RAM, Random Amplifying Medium*) podemos definir um volume crítico  $V_{cr}$ , acima do qual o sistema se torna instável [32].  $V_{cr}$  pode ser definido como o volume efetivo de amplificação máxima, dado por:

$$V_{cr} = \phi L_{cr} \quad (5.20)$$

onde  $\phi$  é o diâmetro do feixe de excitação e  $L_{cr}$  é a espessura crítica, definida como [32]:

$$L_{cr} = \pi l_{amp} = \pi \sqrt{\frac{l_t l_g}{3}} \quad (5.21)$$

observamos que  $L_{cr}$  é proporcional a  $l_{amp}$ . Portanto  $L_{cr}$  é a profundidade de penetração crítica que descreve o comprimento máximo de amplificação eficaz, acima do qual a intensidade diverge.

De acordo com o modelo da difusão, temos [28]:

$$\frac{1}{l_g} \sim \frac{l_t}{L_p^2} \quad (5.22)$$

onde  $L_p$  é chamado de profundidade de penetração ou comprimento de absorção difusivo, dado por [48]:

$$L_p = L_a = \sqrt{\frac{l_t l_a}{3}} \quad (5.23)$$

### 5.3.2 Limiar laser de sistemas espalhadores com ganho

Para caracterizar as propriedades de um sistema laser, necessitamos compreender o mecanismo responsável pela ação laser e entender qual é a condição para se ter produção de luz laser. Num sistema laser convencional, essa condição está ligada à situação onde as perdas geradas dentro da cavidade ressonante são compensadas pelo ganho para um certa faixa de comprimentos de onda, o qual determina o comprimento de emissão do sistema. Esta condição associada à intensidade de bombeamento é chamada de limiar (*threshold*).

No sistema *random laser* também podemos determinar o limiar no qual se inicia a ação laser, porém o método de determinação é mais complexo que no laser convencional. Um dos motivos que torna a determinação do limiar complexa é que no sistema *random laser* a realimentação do sistema é fornecida por espalhamentos em meios desordenados, em vez de uma cavidade ressonante fixa formada por espelhos. Muitos trabalhos experimentais e teóricos foram e são realizados sobre este tema. Mas nessa Tese comentaremos apenas alguns trabalhos relevantes para nosso estudo.

Um dos primeiros estudos realizados sobre o limiar laser foi feito por Zhang e colaboradores [50], que investigaram a dependência do limiar laser com a concentração de corante e o comprimento do meio de ganho. Estes verificaram que as propriedades da emissão laser são dependentes da concentração de corante e da intensidade de bombeamento, e também do comprimento do meio de ganho, pois quando aumentamos este parâmetro a penetração do feixe de bombeio no meio é mais significativa, tornando o valor do limiar menor.

Em 1997, Beckering [47] apresenta um trabalho onde analisa as propriedades espectrais de emissão em função da densidade de partículas, da concentração de corante e da energia de bombeio, para um meio fortemente espalhador com ganho. Estes experimentos foram realizados num sistema contendo como meio de ganho rodamina 640 perclorada em metanol. Os espalhadores usados foram partículas de  $TiO_2$ . Beckering e colaboradores mostram que a intensidade, a largura de linha e o comprimento de onda de emissão são fortemente dependentes da densidade de espalhadores no meio, da concentração de corante e da energia de bombeamento. Estes resultados dão indícios que o limiar do *random laser* é alterado quando variamos as características do meio, tais como  $l_t$ ,  $l_a$  e a intensidade de bombeamento  $I_b$ .

O grupo de Van Soest [48], no final dos anos 90, realizou um trabalho onde mostrava o comportamento do volume de amplificação em um meio espalhador. Neste trabalho, os autores mostram a influência do diâmetro do feixe de excitação nas propriedades de emissão laser e caracterizam o limiar laser do sistema. Os experimentos demonstram que o limiar de sistema *random laser* é dependente do volume de bombeamento. Um dos principais resultados deste trabalho é apresentado na figura 5.4, onde temos a largura de linha de emissão a meia altura (*FWHM, Full Width at Half Maximum*) em função da intensidade de excitação.

Este trabalho evidencia que no *random laser* existe um ponto bem definido para

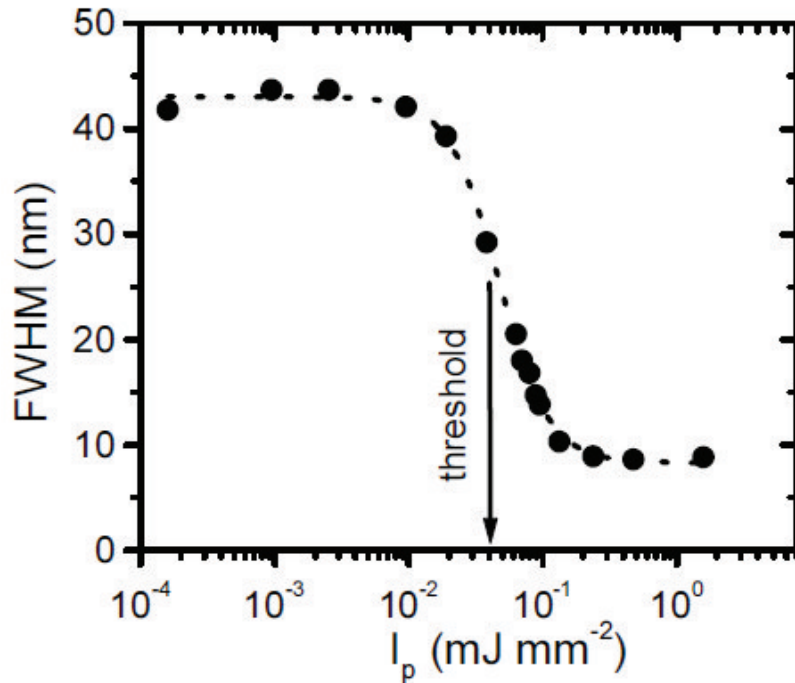


Figura 5.4: Largura de linha de emissão a meia altura (FWHM) em função da intensidade de excitação. No ponto de inflexão da curva sigmoideal é definido o limiar laser [15].

intensidade de bombeamento onde as características de emissão sofrem mudanças drásticas. Assim, analisando os resultados definiu-se que o limiar laser é o ponto de inflexão de um ajuste sigmoideal através dos pontos de dados.

Neste trabalho também foi realizada uma simulação de Monte Carlo de rotas aleatórias para comparar os dados experimentais com os da simulação, concluindo-se que o limiar depende do balanço entre ganhos e perdas da luz no sistema.

Muitos trabalhos teóricos [15] sobre a dependência do limiar com o volume de amplificação foram realizados, alguns mostrando a influência da densidade de espalhadores na ação laser. Aqui, vamos destacar um trabalho teórico realizado por Pinheiro e Sampaio [51] sobre o limiar laser de sistemas aleatórios. Eles investigaram por métodos numéricos o limiar do *random laser* difuso em três dimensões e composto por espalhadores puntiformes. O estudo é baseado na estatística de taxas de decaimento dos modos eletromagnéticos em meios espalhadores. Verificaram que, com o aumento do número de espalhadores, o limiar da ação laser vai decrescendo. Mostram que a dependência do limiar em relação ao tamanho do sistema segue uma

lei de potência dada por  $\Gamma_T \sim N^{-2/3}$  onde  $N$  é número de espalhadores. Esta lei de potência foi determinada supondo que o ganho se encontrava uniformemente distribuído dentro de um sistema tridimensional ( $3D$ ), com  $N$  partículas espalhadoras distribuídas aleatoriamente dentro de um cubo de lado  $L$ , no qual incidia uma onda plana. Fazendo uma aproximação dipolar consideraram que cada partícula se comporta como um dipolo puntiforme, com o diâmetro menor que o comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{pump}$ ).

Um dos objetivos desta Tese é caracterização do limiar laser de sistemas espalhadores com ganho em função da concentração do meio espalhador, mostrando que o limiar é fortemente dependente dos parâmetros do sistema, como por exemplo:  $l_t$ ,  $l_g$  e  $l_a$ . Para tanto, utilizamos como base a metodologia desenvolvida em trabalhos anteriores, apresentados nesta seção.

Nossa contribuição neste tema está no fato de que mostramos que podemos alterar significativamente o limiar variando a concentração molar de corante na solução e estabelecendo uma equação empírica para a dependência do limiar com a concentração de corante. Outro fato importante é que mostramos que a lei de potência proposta por Pinheiro e Sampaio [51] só é válida quando mantemos fixa a concentração do meio de ganho. Detalhes do processo experimental, assim como os resultados deste e de outros estudos serão expostos nos próximos capítulos.

## Capítulo 6

# Formação de agregados em corantes de Rodamina

### 6.1 Introdução

Os corantes de rodamina são materiais de grande interesse tecnológico, devido a suas possíveis aplicações em diversos setores. Uma das áreas onde este corante tem bastante destaque é a de lasers, onde o mesmo é usado como meio de ganho. Um dos maiores problemas que se tem com esses corantes é o decréscimo da luminescência conforme o aumento da concentração, pois os corantes tendem a sofrer processos de agregação, gerando espécies de moléculas em sua totalidade não fluorescentes, prejudicando assim a eficiência laser.

O estudo dos processos de formação de agregados em rodamina é de suma importância para o entendimento de suas propriedades frente a variação da concentração molar. A agregação molecular é um processo bastante estudado na física de lasers de corante e é observado em corantes da família da rodamina e outros corantes lasers [57].

Um estudo sobre os processos de formação de agregados de moléculas de rodamina em soluções aquosas foi feito por Arbeloa e colaboradores [58], que mostram a forte dependência das propriedades de emissão de fluorescência e absorção com a concentração do corante. Na figura 6.1, mostramos os resultados obtidos pelo grupo de Arbeloa. Observam-se mudanças nos espectros de absorção com o aumento da concentração, o que provoca um decréscimo do pico principal de absorção ( $\lambda \approx 550$

nm) e o surgimento de um pico secundário ( $\lambda \approx 520$  nm) deslocado a esquerda.

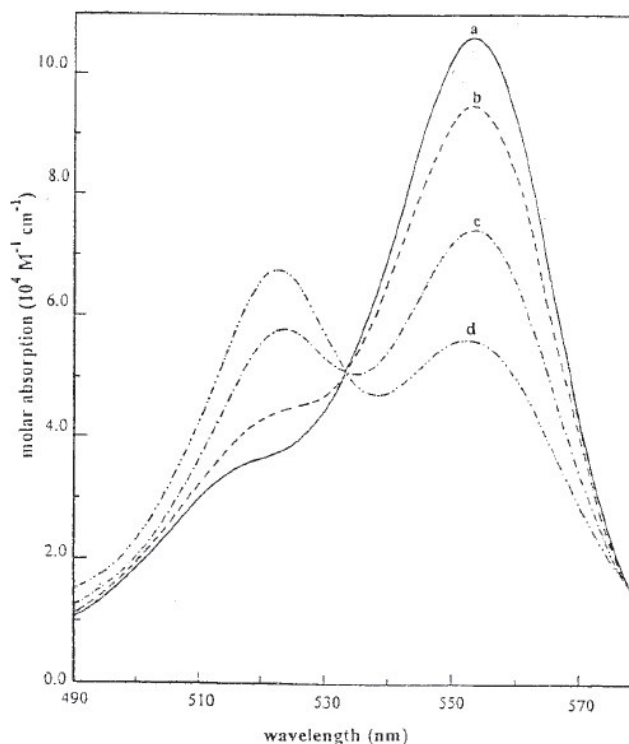


Figura 6.1: Evolução dos espectros de absorção da Rodamina B em solução aquosa em função da concentração, onde temos as curvas (a)  $0,8 \times 10^{-5}$  mol/L, (b)  $8 \times 10^{-5}$  mol/L, (c)  $6 \times 10^{-4}$  mol/L, e (d)  $3,5 \times 10^{-3}$  mol/L. [58].

Um comportamento que chama a atenção neste gráfico (fig. 6.1) é o ponto comum correspondente a um comprimento de onda específico ( $\lambda \approx 535$  nm), onde temos a intersecção todas as curvas da absorção molar. Este ponto é chamado de isobéptico (ponto onde as curvas todas se juntam e comprimento de onda dos agregados tem o mesmo coeficiente de extinção e índices de absorvância iguais), e é atribuído á formação de agregados, especificamente dímeros. Quando a concentração é aumentada, o ponto isobéptico é perdido indicando a presença de agregados de maior ordem, como trímeros [58]. Portanto, os espectros de absorção observados em altas concentrações são, na verdade, uma convolução da absorção de todos esses agregados.

O ponto isobéptico na fig.6.1 indica a formação de um único agregado em equilíbrio com o monômero. Considerando que este agregado é um dímero e aplicando



a lei de conservação das massas. Então no equilíbrio térmico a constante de dimerização que relaciona as populações de monômeros e dímeros é dada por:



O equilíbrio entre o monômero e o dímero é descrito pela constante de dimerização que é escrita como:

$$K_D = \frac{C_D}{C_M^2} \quad (6.2)$$

onde  $C_D$  e  $C_M$  são as concentrações de dímeros e monômeros, respectivamente. A concentração total de agregados é escrita como:

$$C = C_M + 2C_D \quad (6.3)$$

Podemos determinar os valores da equação 6.3 em função da constante de dimerização  $K_D$  pelas equações abaixo [29]:

$$C_M = \frac{\sqrt{1 + 8K_D C} - 1}{4K_D} \quad (6.4)$$

$$C_D = \frac{1}{2} \left( \frac{\sqrt{1 + 8K_D C} - 1}{8K_D} \right) \quad (6.5)$$

A partir dessas equações, podemos determinar a concentração de monômeros e dímeros na solução. A energia de interação entre dois monômeros ( $U$ ) e outros parâmetros como a distância intermolecular ( $R$ ) e o ângulo entre os momentos de dipolo dos monômeros no dímero, podem ser calculados usando as expressões dadas por [59]:

$$U = \frac{(\nu_1 - \nu_2)}{2} \quad (6.6)$$

onde  $\nu_1$  e  $\nu_2$  são os números de onda de ambos os máximos de absorção do dímero, cujo espectro de absorção apresenta dois máximos, um deles associado ao do dímero J e o outro ao dímero H.

Na figura 6.2, mostramos um esquema de diagrama de níveis, para três estruturas moleculares típicas de rodamina: monômero, dímero do tipo H e dímero do tipo J.

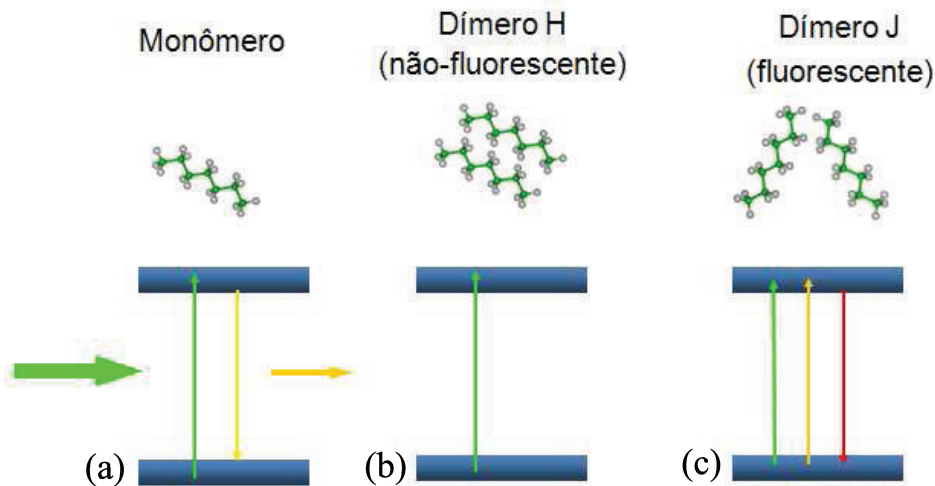


Figura 6.2: Esquema de diagrama de níveis para corante de rodamina. Mostrando as estruturas moleculares típicas para este composto. Em (a), (b) e (c) mostramos respectivamente a representação da estrutura molecular do monômero, dímero-H e dímero-J.

O comportamento de cada molécula após a incidência do feixe de bombeamento têm sua emissão característica, que é dependente da concentração molar do corante. Se na solução tivermos a predominância de monômeros (concentrações da ordem de  $10^{-5}$  mol/L a  $10^{-4}$  mol/L), a emissão ocorre de acordo com o esquema da fig. 6.2(a). Em concentrações da ordem de  $10^{-3}$  mol/L, inicia-se o processo de formação de agregados de moléculas. Para esta faixa de concentração os agregados são chamados de dímeros, que dependendo do tipo de solvente utilizado pode apresentar duas estruturas moleculares distintas: dímeros do tipo H (fig6.2(b)) não fluorescentes e dímeros do tipo J fluorescentes (fig6.2(c)).

O processo de agregação nos corantes prejudicam a eficiência da emissão *random laser*, o que pode ser verificado em espectros de emissão quando as concentrações, de corante são relativamente altas ( $> 10^{-3}$  M). Nessas concentrações observamos dois máximos de emissão correspondentes a dois comprimentos de onda diferentes, em que o de menor comprimento de onda é associado à emissão do monômero e o de maior comprimento de onda é associado à emissão do dímero.

Na figura 6.3 mostramos este comportamento para uma solução de rodamina na concentração de  $1 \times 10^{-3}$  mol/L, diluída em metanol, com densidade de espalhadores e  $3 \times 10^{11}$  partículas/cm<sup>3</sup>. Verifica-se a formação dímeros na solução e estes são

prejudiciais para a eficiência laser, pois a medida em que aumentamos a energia de bombeamento o pico do monômero decresce, perdendo eficiência de emissão.

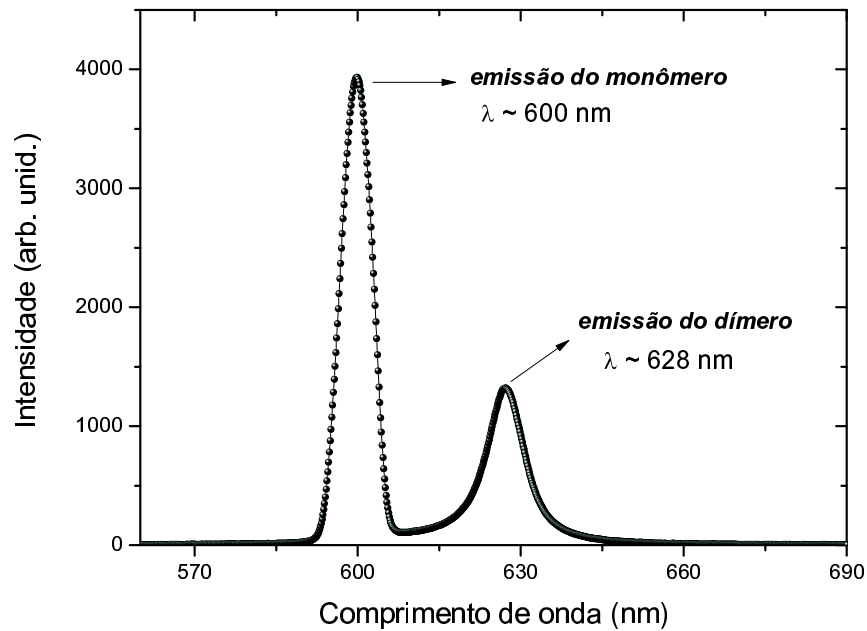


Figura 6.3: Espectro de emissão *Random laser* para uma amostra de rodaminha B, mostrando a formação de agregados moleculares.

O segundo pico que aparece na fig.6.3 é devido a formação de agregados na solução, dímeros do tipo J, fluorescentes. Este de emissão é chamada de emissão bicromática, e foi observando primeiramente pelo grupo de Lawandy [13] em soluções altamente concentradas de rodaminha 640 diluídas em metanol contendo nanopartículas de  $TiO_2$ . Lawandy e colaboradores constataram que o pico de emissão bicromática apresenta um grande estreitamento espectral para altas intensidades de bombeamento. Segundo Balachandran, o surgimento da emissão bicromática é consequência de processos de reemissão e reabsorção [38]. Este tema teve muitos trabalhos desenvolvidos [13, 41, 60, 61] no intuito de explicar o mecanismo responsável pelo surgimento do segundo pico de emissão. Um trabalho importante para explicação dos processos envolvidos na emissão bicromática foi realizado por Vaveliuk e colaboradores [29], onde apresentam um modelo para a emissão laser bicromática a

partir de soluções de corantes contendo partículas espalhadoras distribuídas aleatoriamente no meio de ganho. Vaveliuk e colaboradores, sugerem que a emissão bicromática é produzida por dois agregados fluorescentes: monômeros e dímeros. O menor comprimento de onda de pico é atribuído à emissão de monômero ( $\lambda_M$ ) e o maior comprimento de onda de pico foi atribuído a emissão dímerno ( $\lambda_D$ ). A dinâmica da emissão laser foi modelada por um conjunto de equações de taxa, onde relacionaram os resultados experimentais com os obtidos pelo modelo teórico. Também mostraram que as transferências de energias radiativas desempenham um papel muito importante no processo de emissão do dímerno [29].

## 6.2 Soluções aquosas de Rodamina (Rh-6G)

É constatado através de vários trabalhos na literatura [57, 59, 62] que o solvente influencia diretamente nas propriedades químicas e físicas da solução. Alguns trabalhos [58] mostram que em soluções de rodamina 6G diluídas em misturas de água/álcool se observa um deslocamento no comprimento de onda de absorção para o vermelho e um incremento da eficiência quântica do sistema com o aumento da quantidade de etanol.

A escolha do solvente é de suma importância, pois dependendo do tipo de solvente podemos ter a ocorrência de dois efeitos, que são classificados: dinâmicos e estáticos. Os dinâmicos surgem devido às colisões moleculares entre as moléculas do solvente, e estas implicam diretamente nos processos de relaxação do estado excitado [63]. Os efeitos estáticos das interações soluto/solvente são manifestadas em interações de curto alcance e interações universais [63]. A intensidade dos efeitos do solvente no meio depende da natureza do soluto, como por exemplo, a constante dielétrica e o índice de refração.

Como mencionado anteriormente, os corantes da família da rodamina têm forte tendência de formar agregados moleculares em solução, e esta característica é dependente do solvente utilizado. Para rodamina diluída em água, a formação de agregados é mais intensa mesmo em baixas concentrações. Também é verificada a presença de dímeros do tipo H, para concentrações  $> 10^{-4}$  mol/L.

A rodamina 6G em água tem forte tendência à formação de dímeros em baixas concentrações. Já para Rh-6G diluída em metanol a formação de agregados é verifi-

cada para altas concentrações  $\geq 10^{-3}$  mol/L. A eficiência de emissão para soluções aquosas de Rh-6G é baixa, devido à formação de agregados moleculares não fluorescentes.

Neste capítulo discutimos a formação de agregados em soluções de rodamina. Verificamos que o corante de rodamina apresenta forte tendência a formar agregados moleculares do tipo dímeros. A escolha do solvente é um fator importante na preparação de soluções, pois estes influenciam diretamente na formação de agregados fluorescentes ou não fluorescentes. No próximo capítulo, vamos descrever todo o procedimento experimental adotado, desde a preparação das amostras até a coletas dos dados.

# Capítulo 7

## Descrição experimental

### 7.1 Introdução

Neste capítulo, descrevemos todo o procedimento experimental executado, desde a preparação das amostras até a última etapa, que são medidas de espectro de emissão. Na primeira etapa, vamos falar sobre os componentes usados na confecção das amostras, em seguida falaremos sobre a preparação das amostras e por último do aparato experimental usado na coleta dos dados.

### 7.2 Materiais utilizados

#### 7.2.1 Meio de ganho

Na preparação das soluções utilizamos como meio de ganho corantes da família das rodaminas. Para a primeira série de experimentos utilizamos como meio de ganho a rodamina B (Rh-B), o solvente utilizado foi o metanol. Para a segunda configuração utilizamos como meio de ganho a rodamina 6G (Rh-6G) e o solvente utilizado foi o etanol. Para *random laser* em soluções aquosas, utilizamos como meio de ganho Rh-6G e o solvente foi a água deionizada, mais o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), cujo seu nome mais comum é lauril sulfato de sódio.

Conforme discutimos no capítulo 6, a escolha do solvente é suma importância, pois o mesmo influencia diretamente nas propriedades de emissão do corante. Como comprimento de onda de emissão e a energia da ação laser são muito sensíveis sua

escolha. Portanto, na preparação das amostras temos que ter um total controle das quantidades usadas, para termos certeza que estamos analisando uma amostra de boa qualidade.

### 7.2.2 Meio de espalhador

Como mencionado nos capítulos anteriores, as partículas espalhadoras desempenham um papel fundamental no sistema *random laser*, pois elas são responsáveis pela realimentação do sistema. As partículas utilizadas neste estudo foram: dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) e o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ). O manuseio desses compostos deve ser feito com extremo cuidado, pois são altamente tóxicos quando estão na forma de pó, podendo sua inalação causar dificuldades respiratórias.

A mais importante propriedade de qualquer pigmento branco é a sua habilidade de opacificar e branquear o meio no qual é disperso. Os principais fatores que determinam o espalhamento da luz e, conseqüentemente, afetam a opacidade de um sistema são: tamanho das partículas e o índice de refração. O índice de refração é uma propriedade associada à estrutura cristalina e, portanto, fora do controle do fabricante. O dióxido de titânio rutilo apresenta o maior índice de refração que qualquer pigmento branco disponível no mercado.

Podemos obter uma indicação da influência de refração na opacidade pelo uso da equação de Fresnel simplificada, descrita pela seguinte equação [54]:

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (7.1)$$

onde  $R$  é a refletividade que representa a fração da luz incidente que é refletida na interface da amostra,  $n_1$  e  $n_2$  são constantes ópticas do material, sendo  $n_1$  o índice de refração do pigmento e  $n_2$  o índice do meio a opacificar. É verificado que quanto maior o índice de refração relativo maior é a refletividade.

#### Partículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ )

O  $TiO_2$  puro é um sólido cristalino incolor, estável e anfótero (substância que pode se comportar como um ácido ou como uma base, dependendo do reagente presente), apesar de apresentar características mais ácidas do que básicas. É também polimorfo, sendo encontrado em três formas cristalinas: anatase, rutilo e brookite.

Entre elas, o brookite é a forma menos utilizada, enquanto as duas primeiras são comercialmente mais produzidas.

Os cristais de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta que a forma anatase, o que explica as importantes diferenças entre as duas formas, em particular o seu elevado índice de refração, maior estabilidade e alta densidade. O alto índice de refração dos cristais de rutilo é o que leva ao seu maior poder opacificante (redução da transmissão de luz) e superior estabilidade exterior, é a principal razão para seu uso preferencial em relação ao anatase. O dióxido de titânio apresenta-se como um eficiente meio espalhador, com um índice de refração de  $\eta \approx 2,71$ , com *gap* de energia de  $\approx 3$  eV.

### **Partículas de alumina ( $Al_2O_3$ )**

O óxido de alumínio é um composto químico de alumínio e oxigênio, cuja a fórmula química é  $Al_2O_3$ . Este composto é o principal componente da bauxita, que é purificada em óxido de alumínio. Também é conhecido como alumina, um nome usado frequentemente em ciência dos materiais. É um dos materiais refratários mais versáteis e tem extensa gama de aplicações nas mais diversas áreas.

Neste trabalho, utilizamos alumina calcinada A-2, que é produzida industrialmente pela calcinação relativamente intensa do hidróxido de alumínio, que é obtido a partir da purificação da bauxita através do chamado processo Bayer [55]. Suas partículas constituem-se de aglomerados de cristais de alumina alfa, com baixa área superficial. Suas propriedades variam de acordo com o grau de pureza. O óxido de alumínio tem índice de refração de  $\eta \approx 1,77$  e energia do *gap* de  $\approx 8$  eV.

## **7.3 Preparação das Soluções**

O processo de preparação de soluções de corante, de forma geral, é muito simples, mas exige muito cuidado no seu manuseio, devido a seu alto grau de contaminação. Corantes lasers são altamente tóxicos, sua inalação é prejudicial para as vias nasais, podendo ocasionar lesões. Seu contato com a pele é extremamente perigoso, principalmente se a área atingida estiver lesionada, pois o corante pode atingir a corrente sanguínea. Muito nocivo também pelo seu grande teor tóxico, é o solvente metanol.



Se durante o processo de preparação das soluções o mesmo atingir os olhos, pode lesionar a córnea, levado à seguira. Outro composto tóxico é o SDS, sua inalação ou ingestão pode provocar vômitos e dor cabeça, portanto a preparação das soluções exige cautela para que não ocorra contaminação com os compostos químicos. Assim, a forma correta de manusear os compostos é utilizando luvas e máscaras adequadas.

As soluções preparadas de corante laser contém geralmente quantidades muito pequenas de corante, sendo concentrações típicas da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$  mol/L.

### 7.3.1 Soluções de Rh-B com partículas de $TiO_2$

A preparação das amostras é realizada em duas etapas; na primeira, preparamos a solução de corante. Neste experimento utilizamos 650 mL de rodamina-B dissolvida em metanol, dividimos este volume em treze frascos contendo cada um 50 mL da solução básica (corante + solvente). Na segunda, etapa adicionamos as partículas espalhadoras de  $TiO_2$  em concentrações determinadas para cada frasco. A escolha correta da concentração de partículas é crucial, pois para o *random laser* devemos pensar tanto no comprimento de penetração do feixe de bombeamento no meio de ganho, quanto na realimentação do sistema.

A preparação da solução de corante foi executada da seguinte maneira:

⇒ Primeiramente, escolhemos o corante: (Rh-B) da Exciton;

⇒ Fazemos a escolha do solvente: metanol da Merck;

⇒ Determinamos a concentração de Rh-B que vamos utilizar como solução a ser diluída, através da equação da molaridade  $M$  (mol/L);

$$M = \frac{m}{MM \cdot V} \quad (7.2)$$

onde  $m$  é a massa do soluto e  $MM$  é a massa molar ou peso molecular do soluto, que para a Rh-B é igual a 479,0 g/mol.

⇒ Diluímos 25 mL da solução de concentração  $1 \times 10^{-3}$  mol/L de Rh-B em metanol (diluição é um processo em que se diminui a concentração de uma solução pela adição de solvente puro), obedecendo processos químicos;

⇒ Depois do processo de diluição, estabelecemos as concentrações de Rh-B a serem utilizadas. Neste experimento, utilizamos as seguintes concentrações de

corante:  $1 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^{-3}$  mol/L.

Preparada a solução de corante, o próximo passo foi a adição das partículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) da *DuPont* (Ti-Pure R-900) com um diâmetro médio de 250 nm, realizando o seguinte procedimento:

⇒ Estabelecemos as concentrações das partículas em (g/L) através da seguinte equação:

$$C = \frac{m}{V} \quad (7.3)$$

onde  $m$  é a massa do soluto,  $V$  é o volume da solução e  $C$  é a concentração comum (concentração em g/L);

⇒ O próximo passo foi converter a concentração g/L em número de partículas/ $cm^3$ , ou seja, densidade do meio espalhador, mas primeiro calculamos a massa de uma partícula usando a seguinte relação:

$$m_p = \rho_p \cdot V_p \quad (7.4)$$

onde  $\rho_p$  é a densidade da partícula,  $m_p$  é a massa da partícula e  $V_p$  é o volume da partícula.

⇒ Encontrado o valor da massa de uma partícula o passo seguinte é calcular a densidade de partículas/ $cm^3$  ( $\rho$ ) usando a expressão:

$$\rho = \frac{C}{m_p} = \frac{m}{V} \frac{1}{m_p} \quad (7.5)$$

onde  $C$  é a concentração em g/ $cm^3$ .

### 7.3.2 Caracterização dos parâmetros do sistema

A tabela 7.1 apresenta as amostras utilizadas para realização do experimento, bem como os parâmetros característicos para cada amostra.  $\rho$  é densidade de espalhadores,  $l_s$  é o livre caminho médio de espalhamento,  $l_t$  é o comprimento de transporte e  $kl_t$  é o parâmetro de ordem do sistema para cada amostra. A seção transversal de espalhamento  $\sigma_s$ , para o regime de espalhamento Mie, determinamos pelo programa *Mie Scattering* [56], obtendo  $\sigma_s = 0,232 \mu m^2$ . Determinamos  $l_t$  por:

$$l_t = \frac{l_s}{1 - \langle \cos \theta \rangle} \quad (7.6)$$

onde  $\langle \cos \theta \rangle$  é o co-seno médio do ângulo de espalhamento.

O parâmetro de ordem do sistema nos fornece a informação de em que regime estamos trabalhando. Neste experimento, estamos no regime de espalhamento Mie, onde  $\lambda$  é da ordem do diâmetro da partícula, de forma que  $\langle \cos \theta \rangle \approx 0,5$ . Para nosso experimento queremos, analisar os dados no regime difusivo, ou seja  $kl_t \gg 1$ . Observando a tabela 7.1 verificamos que estamos no regime difusivo ( $\lambda \ll l_s \ll L$ ),  $\lambda = 0,532 \mu m$  e  $L = 10000 \mu m$ .

amostras	$\rho (\times 10^9 cm^{-3})$	$l_s (\mu m)$	$l_t (\mu m)$	$kl_t$
1	3,06	1423,3	2846,7	33620,6
2	9,20	473,4	947	11182,5
3	15,30	284,7	569	6724,1
4	30,60	142,3	285	3362,1
5	92,0	47,3	94,7	1118,2
6	153,0	28,5	56,9	672,4
7	214,0	20,4	40,7	480,7
8	306,0	14,2	28,5	336,2
9	611,0	7,13	14,3	168,4
10	920,0	4,73	9,47	111,8
11	1200,0	3,63	7,26	85,7
12	1530,0	2,85	5,69	67,2
13	1830,0	2,38	4,76	56,2

Tabela 7.1: Parâmetros característicos do sistema, calculados para cada amostra.

Na tabela 7.2, temos as concentrações de corante, a densidade de moléculas no meio (moléculas/cm<sup>3</sup>) e o comprimento de absorção  $l_a$ . A seção transversal de absorção da molécula é a intensidade de luz disponível num dado comprimento de onda que a molécula pode absorver.

Concentração ( $\times 10^{-5}$ mol/L)	$N (\times 10^{15}$ moléculas/ $\mu m$ )	$l_a (\mu m)$
1	6,02	12201,0
3	18,0	4066,2
0,1	60,20	1220,0
0,3	180,0	406,2
0,01	602,0	122,0

Tabela 7.2: Variação de  $l_a$  com a densidade de moléculas no meio.

Neste experimento determinamos  $\sigma_a$  utilizando a lei de Beer-Lambert [15], resultando em  $\sigma_a = 1,4 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ .

Um parâmetro essencial para entender o comportamento de nossas medidas, é o comprimento de absorção difusivo  $L_a$ , que relaciona a densidade do espalhadores com número de moléculas presente no meio, mas isto só é observado quando variamos a concentração do corante. Na tabela 7.3, este importante parâmetro é mostrado e verificamos como este varia com a concentração de corante.

amostras	$L_a$ ( $\mu\text{m}$ )				
	$1 \times 10^{-5}$ mol/L	$3 \times 10^{-5}$ mol/L	$1 \times 10^{-4}$ mol/L	$3 \times 10^{-4}$ mol/L	$1 \times 10^{-3}$ mol/L
1	3402,56	1964,26	1075,98	620,80	340,26
2	1962,33	1132,83	620,54	358,03	196,23
3	1521,67	878,44	481,19	277,63	152,17
4	1075,98	621,15	340,26	196,31	107,60
5	620,54	358,23	196,23	113,22	62,05
6	481,19	277,79	152,17	87,79	48,12
7	406,87	234,88	128,66	74,23	40,69
8	340,26	196,43	107,60	62,08	34,03
9	240,79	139,01	76,15	43,93	24,08
10	196,23	113,28	62,05	35,80	19,62
11	171,82	99,19	54,33	31,35	17,18
12	152,17	87,84	48,12	27,76	15,22
13	139,14	80,32	44,00	25,39	13,91

Tabela 7.3: Valores de comprimento de penetração  $L_a$  para nossas amostras.

### 7.3.3 Soluções de Rh-6G + SDS com espalhadores

O procedimento experimental para fazer as soluções é análogo ao descrito na seção anterior, estando o diferencial no fato que na solução de corante laser, além de acrescentarmos partículas espalhadoras, adicionamos o surfactante SDS e o solvente utilizado é água deionizada. O intuito deste experimento é comparar a eficiência da ação laser de sistemas altamente espalhadores com ganho em soluções aquosas.

Para este experimento, preparamos soluções compostas por partículas espalhadoras distribuídas aleatoriamente em um meio de ganho, rodamina 6G (Rh-6G). Em duas, soluções utilizamos a configuração do *random laser* tradicional - composto

pelo meio de ganho e partículas espalhadoras, o solvente utilizado foi o etanol. O que diferencia estas duas soluções é o meio espalhador, pois temos  $TiO_2$  em uma solução e  $Al_2O_3$  em outra. A terceira solução é composta de um meio de ganho (Rh6G), partículas espalhadoras de  $Al_2O_3$  e dodecil sulfato de sódio (SDS), o solvente utilizado foi água deionizada.

A escolha do corante de Rh-6G, está no fato de que ela apresenta melhor eficiência emissão laser que a Rh-B, quando o solvente utilizado é água deionizada com surfactante SDS. Um dos motivos para melhor rendimento da Rh-6G está nas interações físico-químicas com as moléculas do surfactante e também na estequiometria entre as moléculas do soluto (Rh-6G) e solvente [57].

#### Soluções de Rh-6G + SDS com $TiO_2$

As concentrações de Rh-6G usadas foram:  $1 \times 10^{-4}$  mol/L e  $1 \times 10^{-3}$  mol/L. A densidade do meio espalhador foi fixada para todas as amostras em  $3 \times 10^{11}$  partículas/ $cm^3$ . A escolha dessa densidade é porque é a concentração que exibe uma ótima eficiência de emissão para o *random laser* tradicional. Na tabela 7.4, temos as concentrações de SDS utilizadas neste experimento, bem como sua densidade molecular nas soluções. Variamos a concentração molar de SDS, a fim de observar sua influencia no limiar laser.

Amostras	Concentração ( $\times 10^{-3}$ mol/L)	N ( $\times 10^{18}$ moléculas/ $cm^3$ )
1	8,0	4,80
2	9,0	5,40
3	10,0	6,0
4	20,0	12,0
5	30,0	18,0
6	40,0	24,0
7	50,0	30,0
8	60,0	36,0
9	80,0	48,0
10	100,0	60,0

Tabela 7.4: Concentrações de SDS usadas no experimento.

### Soluções de Rh-6G + SDS com $Al_2O_3$

Preparamos dois conjuntos de amostras utilizando a rodamina 6G como meio de ganho nos experimentos. A concentração foi fixada em  $1 \times 10^{-4}$  mol/L. No primeiro experimento, utilizamos como solvente o etanol (Merck). No segundo, o solvente foi a água deionizada e acrescentamos o surfactante SDS na concentração molar de  $5 \times 10^{-2}$  mol/L. Para ambos experimentos, utilizamos como partículas espalhadoras a  $Al_2O_3$ , como diâmetro médio de 300 nm. A seção transversal de espalhamento vale  $\sigma_s = 0,063 \mu\text{m}$ . Na tabela 7.5 mostramos as densidades de espalhadores utilizadas,  $l_s$ ,  $l_t$  e  $kl_t$ .

Amostras	$\rho (\times 10^{12} \text{ partículas/cm}^3)$	$l_s (\mu\text{m})$	$l_t (\mu\text{m})$	$kl_t$
1	2,5	6,30	12,6	148,8
2	5,0	3,20	6,3	74,4
3	10,0	1,60	3,2	37,2
4	20,0	0,80	1,6	18,6
5	25,0	0,60	1,2	15,0
6	30,0	0,50	1,0	12,4

Tabela 7.5: Parâmetros característicos do sistema, calculados para cada amostra.

## 7.4 Montagem Experimental

O arranjo experimental utilizado para a realização das medidas é mostrado esquematicamente na figura 7.1. Podemos observar neste figura o laser de bombeamento incidindo sobre a amostra e seu feixe. A amostra emite uma radiação difusa que é coletada por uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro. A configuração experimental foi a mesma para todos experimentos realizados nesta Tese.

Nesse experimento, foi utilizado como fonte de excitação um laser de Nd:YAG (cristal com formato de granada de ítrio-alumínio, com neodímio como meio de ganho) operando no modo Q-switched e emitido no segundo harmônico ( $\lambda = 532$  nm), com duração de pulso é de 5 ns e uma taxa de repetição de 10 Hz. O diâmetro do feixe de bombeamento (*spot*) foi de 3 mm, a polarização vertical, e potência máxima média de 25 mW. Os espectros foram captados por uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro com resolução de 0,7 nm, conectado a um microcomputador

(Pentium III, 850 MHz).

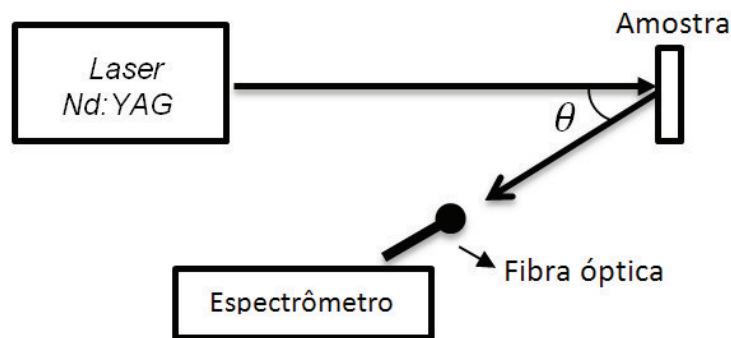


Figura 7.1: Esquema do arranjo experimental. A emissão do sistema *random laser* é coletada com  $\theta = 15^\circ$ .

Os dados foram capturados pelo *software Ocean Optics 2000*. Colocamos, entre a interface frontal da cubeta e a fibra do espectrômetro, filtros atenuadores de densidades ópticas 1,0, 2,0 e 3,0. Como a emissão gerada não é isotrópica e pode ser observada em todos os ângulos sólidos de emissão colocamos, a fibra numa posição com um ângulo de  $15^\circ$  em relação ao feixe de bombeamento. Em nosso experimento este é o ângulo que apresenta a melhor eficiência de emissão.

A energia de bombeamento variou de 0,05 a 20 mJ, com esta variação de energia (*PUMP*) realizamos dezoito medidas para cada amostra. As amostras eram colocadas em cubetas de quartzo com espessuras de 10 mm. O tratamento dos dados foi realizado utilizando o *software Origin 8.0*. A temperatura do ambiente quando foram realizadas as medidas era de  $23^\circ\text{C}$ .

Na figura 7.2, temos a fotografia da montagem experimental. Mostramos um esquema do laser bombeando a amostra e a captação dos dados. Pode-se observar a radiação difusa da amostra.

Na figura 7.3, são mostradas duas amostras contidas em uma cubeta de comprimento  $L = 1$  cm, utilizadas na realização das medidas. A primeira a amostra, que está à esquerda, foi diluída em etanol, enquanto a segunda amostra, que está à direita foi diluída em água deionizada contendo surfactante SDS.

Para fazer as duas amostras, utilizamos o corante laser de rodanina 6G e as partículas espalhadoras são de óxido de alumínio.

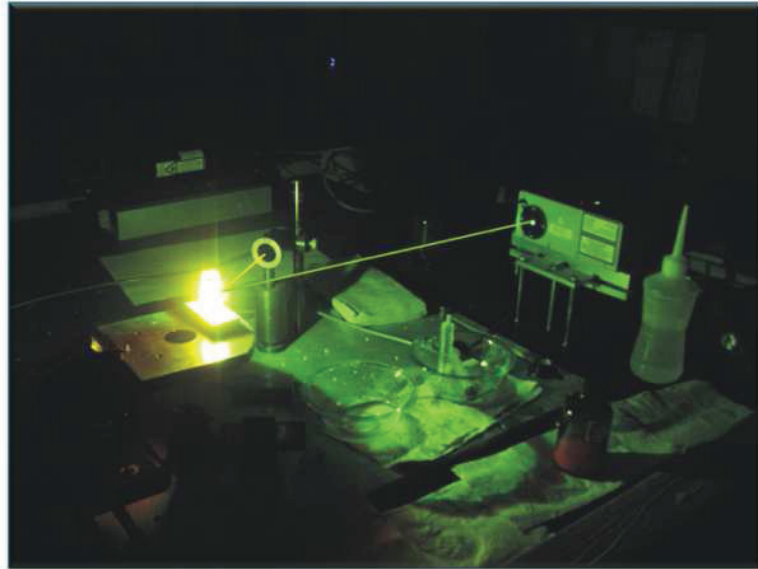


Figura 7.2: Arranjo experimental usado para realização das medidas, onde é mostrado a amostra sendo bombeada pelo laser de Nd:YAG promovendo a ação laser do sistema.



Figura 7.3: Amostras utilizadas para realização do experimento.

O presente capítulo, apresentou os procedimentos experimentais adotados para preparação das amostras e realização das medidas. No próximo capítulo vamos apresentar os resultados e discussões.



# Capítulo 8

## Resultados e Discussões

### 8.1 Emissão de meios espalhadores com ganho

Nesta seção, vamos apresentar e discutir os resultados obtidos para um sistema espalhador com ganho, onde o meio de ganho é a rodamina B (Rh-B) e o meio espalhador são partículas de  $TiO_2$ . O solvente utilizado foi o metanol. Nosso objetivo principal é analisar o comportamento do limiar laser em função da densidade de espalhadores e da concentração molar de Rh-B e estabelecer uma relação entre estes dois parâmetros.

Para o sistema *Random Laser*, os processos de reabsorção são fortemente dependentes de alguns parâmetros, tais como: densidade do meio espalhador, a banda de absorção do corante, a concentração molecular e o solvente no qual são dissolvidos. A influência do tipo de corante é de vital importância no processo de reabsorção, pois implica na sobreposição ou não das seções transversais de absorção e emissão. A concentração molar é outro fator de grande relevância, pois implica na formação ou não de moléculas de dímeros [29].

Os efeitos da adição de espalhadores em uma solução de corante puro são claramente observados experimentalmente. Na figura 8.1 temos os espectros de fluorescência e emissão *Random Laser*, em (a) solução pura de Rh-B sem espalhadores em (b) solução de Rh-B com espalhadores, ambas soluções foram diluídas em metanol. Observamos que os espalhadores promovem um deslocamento na fluorescência para o vermelho, isto sendo facilmente verificado na relação entre fluorescência do corante com e sem espalhadores, e o aumento da densidade do meio

espalhador intensifica o deslocamento. Quando comparamos as curvas (a) e (b), verificamos uma redução drástica da largura de linha de emissão para a solução com espalhadores, evidenciando que a adição de espalhadores na solução consegue mudar as propriedades de emissão da amostra.

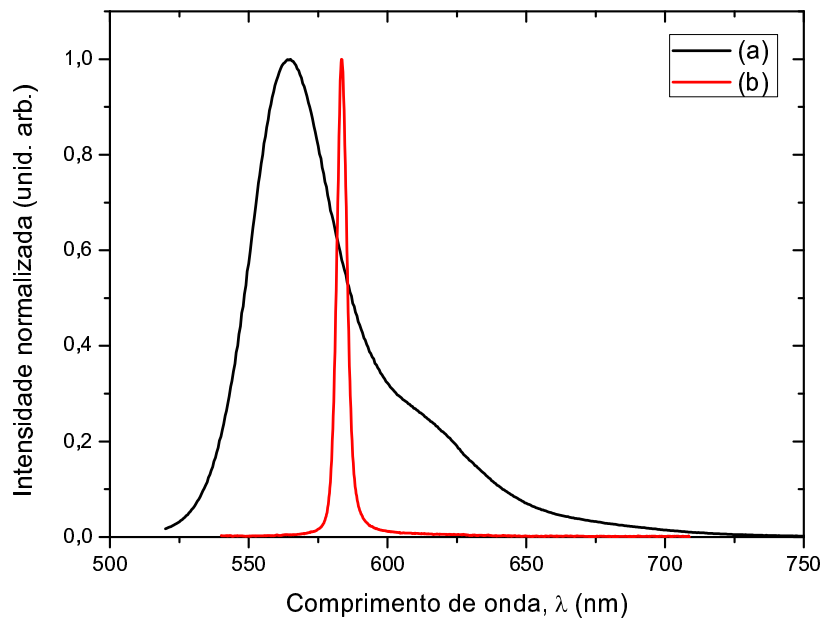


Figura 8.1: Espectros de fluorescência para solução sem espalhadores (a) e emissão *Random Laser* com espalhadores (b).

Os espectros de absorção, fluorescência e de emissão *Random Laser* para a amostra de Rh-B são mostrados na figura 8.2. Neste gráfico é apresentado o comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{pump}$ ) (c). Em (a) e (b), temos os espectros de absorção e fluorescência característicos para o corante de Rh-B. Quando incidimos o feixe laser de excitação, observamos uma emissão com características lasers (d), que é uma assinatura dos sistemas tipo *Random Laser*. Esta emissão só é possível porque na solução existem espalhadores, que são responsáveis pela realimentação do sistema. Eles aprisionam a luz gerada no interior da solução, fazendo com que o comprimento transporte  $l_t$  percorrido pelos fótons seja aumentado em varias ordens de grandeza, amplificando a luz por processos de retro-alimentação.

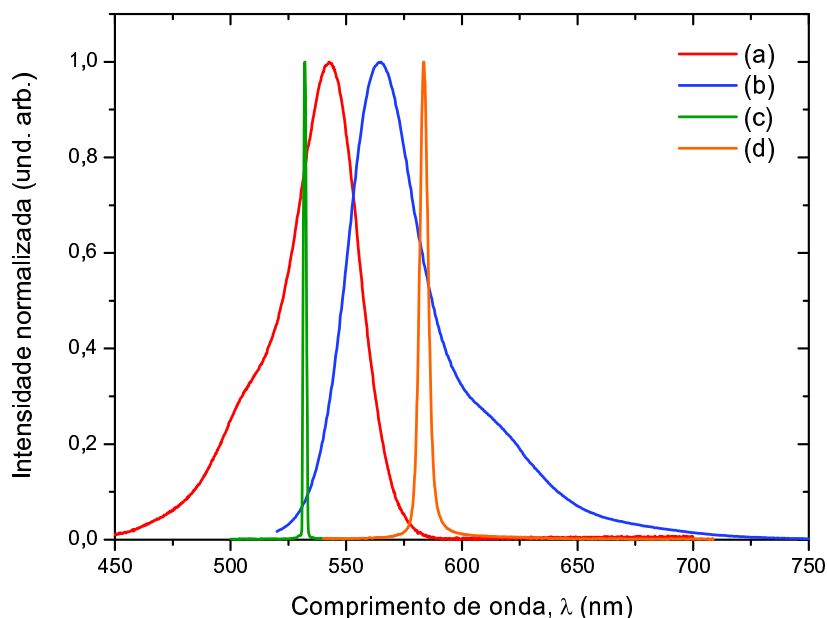


Figura 8.2: Espectros de absorção (a), fluorescência (b) e emissão *Random Laser* (d). O laser de excitação (*PUMP*) (c) com comprimento de onda de 532 nm.

### 8.1.1 Influência da concentração do corante na emissão *Random Laser*

Conforme dito anteriormente, a emissão *Random Laser* (RL) é fortemente dependente dos parâmetros do sistema. Aqui vamos mostrar a influência da concentração molar do corante na emissão laser, e para isso realizamos várias séries de experimentos, onde variamos a concentração de Rh-B nas amostras. Nestes experimentos, variamos a concentração molar do corante para duas densidades de espalhadores. As densidades escolhidas são dois regimes bem distintos: um regime de fraco espalhamento e um fortemente espalhador. O principal objetivo é evidenciar a influência da concentração molar da Rh-B na emissão tipo laser do sistema.

Na figura 8.3, verificamos um deslocamento do espectro de emissão, conforme aumentamos a concentração molar de Rh-B na solução. Observa-se também a redução da largura de linha a meia altura de emissão (FWHM). Para amostra com a concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L, temos que a FWHM  $\approx 30,0$  nm, comparando com a amostra com maior concentração  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L a FWHM  $\approx 5,0$  nm. A com-

paração deste parâmetro evidencia que podemos alterar as propriedades de emissão laser, variando a concentração molar do meio de ganho. Outro fato interessante é que estamos num regime de fraco espalhamento, onde a densidade do meio espalhador é fixada para todas as amostras em  $3,0 \times 10^9$  partículas/cm<sup>3</sup>. Assim, temos um livre caminho médio de espalhamento da ordem de  $l_s = 1423,30 \mu\text{m}$ , indicando um regime de fraco espalhamento.

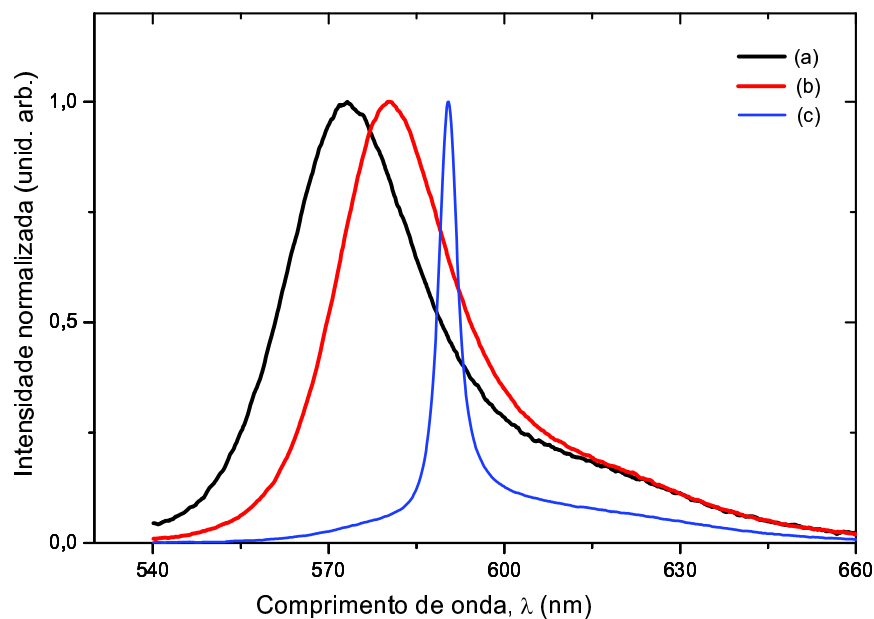


Figura 8.3: Espectros de emissão *Random Laser* obtidos a partir de soluções de Rh-B. Com diferentes concentrações: (a)  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L; (b)  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L e (c)  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L. A densidade de espalhador fixada em  $3,0 \times 10^9$  partículas/cm<sup>3</sup>. A energia de bombeamento é 2,0 mJ.

Neste experimento podemos, constatar também a importância das partículas espalhadoras no sistema, pois quando estamos interessados em trabalhar com concentrações de corante da ordem de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L ou menor, temos que analisar os processos de realimentação do sistema se desejarmos uma boa eficiência laser. Portanto, com esta densidade de espalhadores o sistema não fornece realimentação suficiente para se ter uma eficiência de emissão laser satisfatória para concentrações baixas de corante.

Realizamos um experimento onde saímos de um regime de fraco espalhamento para um regime fortemente espalhador, em que a densidade do meio espalhador é de  $1,80 \times 10^{12}$  partículas/ $cm^3$ , com  $l_s$  da ordem de  $2,40 \mu m$ . Podemos observar na figura 8.4 que o efeito do deslocamento do espectro de emissão para o vermelho ainda está presente. Mas agora a influência da densidade do meio espalhador torna-se muito evidente, pois essa consegue alterar de forma significativa as propriedades de emissão da amostras com concentrações mais baixas. Uma medida que concretiza esta influência é o valor da *FWHM*, para a concentração de menor valor, curva (a) a *FWHM*  $\approx 6,0$  nm, para a curva (b) temos a *FWHM*  $\approx 5,0$  nm e para a maior concentração, curva (c) a *FWHM*  $\approx 4,0$  nm.

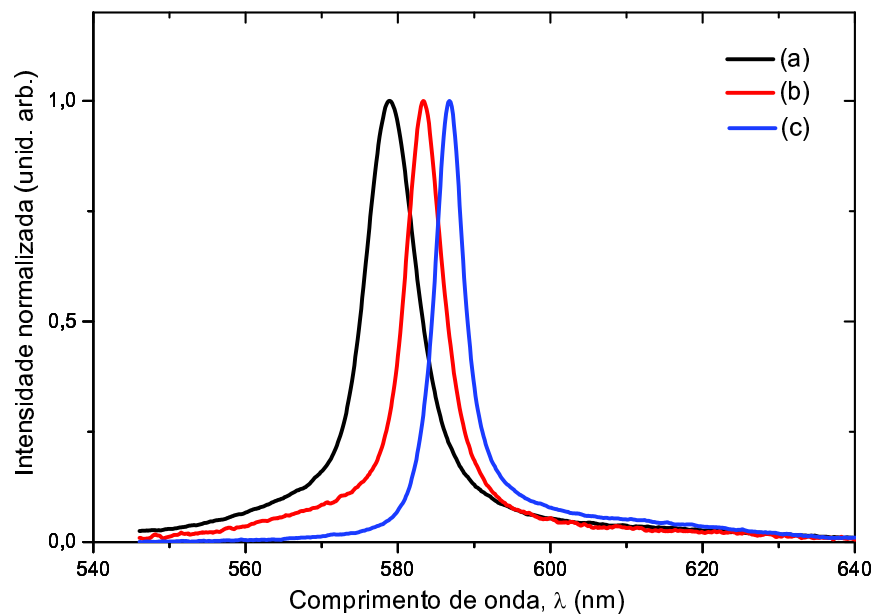


Figura 8.4: Espectros de emissão *Random Laser* obtidos a partir de soluções de Rh-B. Com concentrações de: (a)  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L, (b)  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L e (c)  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L. A energia de bombeamento foi mantida constante (2 mJ), a densidade de espalhadores fixada em  $1,8 \times 10^{12}$  partículas/ $cm^3$ .

Para a densidade de  $1,8 \times 10^{12}$  partículas/ $cm^3$ , a realimentação do sistema é extremamente alta, isto é, o aproveitamento da emissão estimulada fornecida pelas moléculas do corante torna-se mais eficiente devido ao aumento da densidade do

meio espalhador. Para as amostras com baixa concentração de corante o mecanismo de realimentação é fundamental, pois este aumenta o volume de amplificação na amostra. Quando comparamos estes experimentos, verificamos que para a maior concentração de corante o efeito do aumento da densidade de espalhadores não altera de modo significativo as propriedades de emissão da amostra.

Outro fator de suma importância na análise da emissão *RL* é a energia de bombeamento ( $E_{pump}$ ). A  $E_{pump}$  do feixe de bombeamento excita as moléculas do corante fazendo com que elas emitam luz através de processos de emissão estimulada, e essa emissão estimulada é amplificada no meio espalhador, gerando a ação laser. Nas figuras 8.5 e 8.6 analisamos a influência da energia de bombeamento na emissão *Random Laser*, estudando o comportamento da FWHM. Quando variamos a  $E_{pump}$ , a concentração de corante e os regimes de espalhamento.

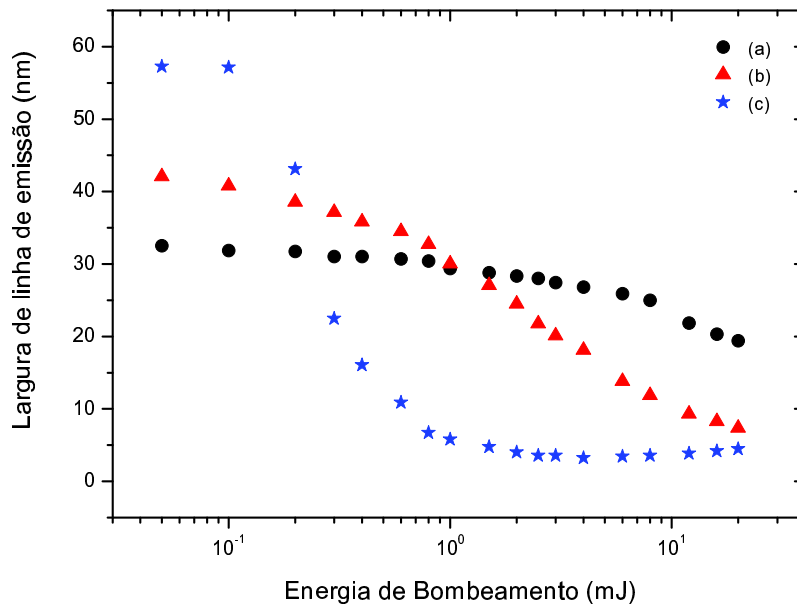


Figura 8.5: Largura de linha de emissão em função da energia de bombeamento. Para amostras com uma mesma concentração de espalhadores ( $\rho = 3,0 \times 10^9$  partículas/ $cm^3$ ) e diferentes concentrações de corante: (a)  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L; (b)  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L e (c)  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

No regime de fraco espalhamento, poucos eventos de espalhamento são gerados

no interior da solução, implicando numa baixa realimentação do sistema. Podemos evidenciar a eficiência de emissão laser no valor da largura de linha meia altura do espectro. Na figura 8.5, analisando a amostra com concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L, percebemos que o espectro de emissão *RL* não apresenta características lasers. Observamos apenas a amplificação da fluorescência, fato observado na *FWHM* que para baixa energia de bombeamento ( $E_{pump} \approx 2 \mu J$ ) sua  $FWHM \approx 33,0$  nm. Quando aumentamos a  $E_{pump}$ , conseguimos reduzir a largura de linha, mas para esta amostra esta redução não altera de forma significativa as propriedades de emissão,  $FWHM \approx 20,0$  nm.

Na figura 8.6, aumentamos a densidade do meio espalhador para  $1,80 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  e verificamos mudanças bastante significativas no espectro de emissão *RL*, pois nesta situação temos um meio fortemente espalhador, gerando uma realimentação eficiente para o sistema. Isto ocasiona redução na largura de linha, à medida que aumentamos a energia fornecida ao meio.

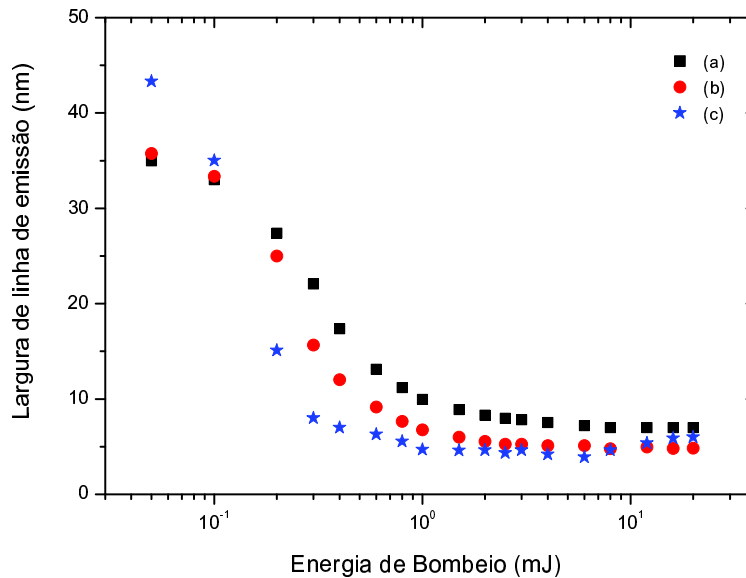


Figura 8.6: Largura de linha de emissão em função da energia de bombeamento. Para amostras com uma mesma concentração de espalhadores ( $\rho = 3,0 \times 10^9$  partículas/ $\text{cm}^3$ ) e diferentes concentrações de corante: (a)  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L; (b)  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L e (c)  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

Para discutir e entender este comportamento vamos analisar a tabela abaixo.

	<b>Regime de espalhamento</b>				
		Fraco		Forte	
<b>C (mol/L)</b>	$l_g$ ( $\mu\text{m}$ )	$l_{amp}$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_a(1)$ ( $\mu\text{m}$ )	$l_{amp}$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_a(2)$ ( $\mu\text{m}$ )
$1,0 \times 10^{-5}$	4067,0	1964,5	3402,6	80,3	140,0
$1,0 \times 10^{-4}$	406,7	621,2	1076,0	25,4	44,0
$1,0 \times 10^{-3}$	40,7	196,5	340,3	8,0	14,0

Tabela 8.1:  $C$  é a concentração molar de rodamina na solução,  $l_g$  é o comprimento de ganho,  $l_{amp}$  comprimento de amplificação e  $L_a$  comprimento de penetração ou comprimento difusivo de absorção.

Na tabela 8.1,  $L_a(1)$  e  $L_a(2)$  são, respectivamente, os comprimentos de penetração para os regimes de fraco e forte espalhamento. Para caracterizar este sistema, precisamos compreender os parâmetros envolvidos no mecanismo de retroalimentação. Um parâmetro de suma importância é o comprimento de ganho,  $l_g$  dado por:

$$l_g = \frac{l_a}{3} \quad (8.1)$$

onde  $l_a$  é o comprimento de absorção.

O comprimento de amplificação  $l_{amp}$  é escrito como:

$$l_{amp} = \frac{1}{3} \sqrt{l_t l_a} \quad (8.2)$$

onde  $l_t$  é o comprimento de transporte.

Observando a tabela 8.1, verificamos que o comprimento de ganho  $l_g$  é fortemente dependente da concentração de corante. De acordo com Burin e colaboradores [28] para analisar a dependência da intensidade do limiar  $I_{thr}$  com a concentração de corante  $C_{dye}$  podemos assumir que:

$$l_g = \frac{1}{C_{dye}} \quad (8.3)$$

que esta de acordo com nossos resultados, apresentados na tabela 8.1.

Com base nos resultados apresentados nas figuras 8.5 e 8.6, verificamos que para um regime de fraco espalhamento a concentração de corante afeta de forma



bastante significativa as propriedades de emissão *RL*. Para um regime de poucos espalhamentos ( $l_s \geq 100\mu\text{m}$ ) o fator dominante no processo de amplificação da luz é a concentração de corante,  $C$  (isto é verificado quando analisamos a equação 8.2).  $C$  compensa a fraca realimentação do sistema com a alta densidade de moléculas. Assim, com um número de moléculas elevado no sistema, conseguimos aumentar a taxa de emissão estimulada no interior da amostra, compensando a baixa retroalimentação.

Para analisar o comportamento do limiar laser frente à variação da concentração de corante, utilizamos o método proposto por Van Soest [15], que é fazer uma varredura do estreitamento espectral em função da fluência de bombeamento. Na figura 8.7, mostramos FWHM) de emissão em função da fluência de bombeamento. A partir, destes dados definimos o limiar laser como sendo o ponto de inflexão da curva *sigmoidal* que ajusta os pontos.

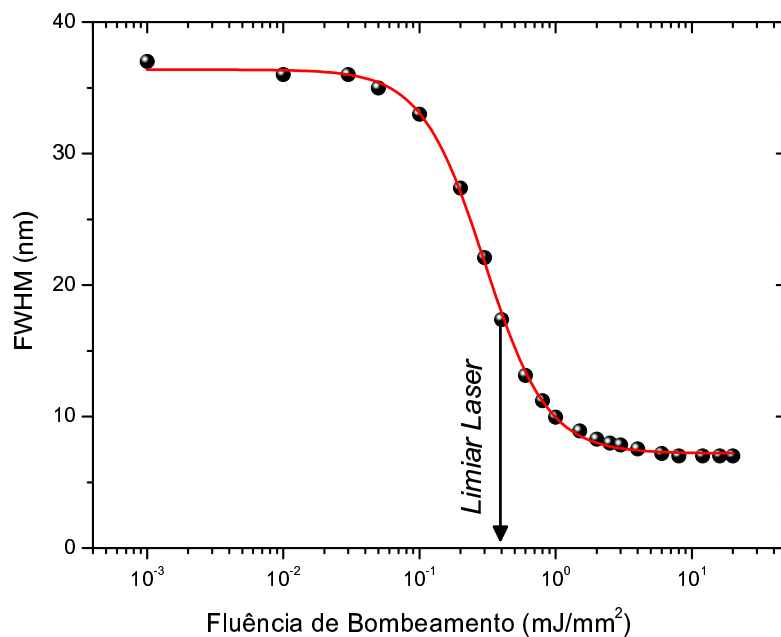


Figura 8.7: Gráfico semi-log da FWHM em função da fluência de bombeamento para uma amostra na concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L. A densidade do meio espalhador é  $3,06 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ . Os pontos experimentais (●) são ajustados por uma curva *sigmoidal* (linha vermelha), e o limiar é determinado pelo ponto de inflexão da curva.

Na figura 8.8, apresentamos o limiar laser (*threshold*) em função da concentração molar do corante. Neste experimento, utilizamos duas densidades de espalhadores; uma concentração típica, utilizada na grande maioria dos experimentos de *Random Laser* ( $\rho = 3 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ ) e outra num regime fortemente espalhador, com  $\rho = 2 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ,  $l_t \approx 5 \mu\text{m}$ . Observa-se que o limiar diminui monotonicamente com o aumento da concentração de Rh-B até a concentração máxima do corante utilizado nos experimentos,  $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . Em concentrações maiores de corante, a eficiência quântica de emissão torna-se muito baixa por causa dos processos de dimerização das moléculas de corante [64]. O aumento da densidade de partículas na solução também afeta o limiar laser, fazendo com que o mesmo sofra uma redução. Entretanto, isto só é evidenciado significativamente em soluções com concentrações da ordem de  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , em concentrações maiores praticamente não existe diferença nos valores de limiar.

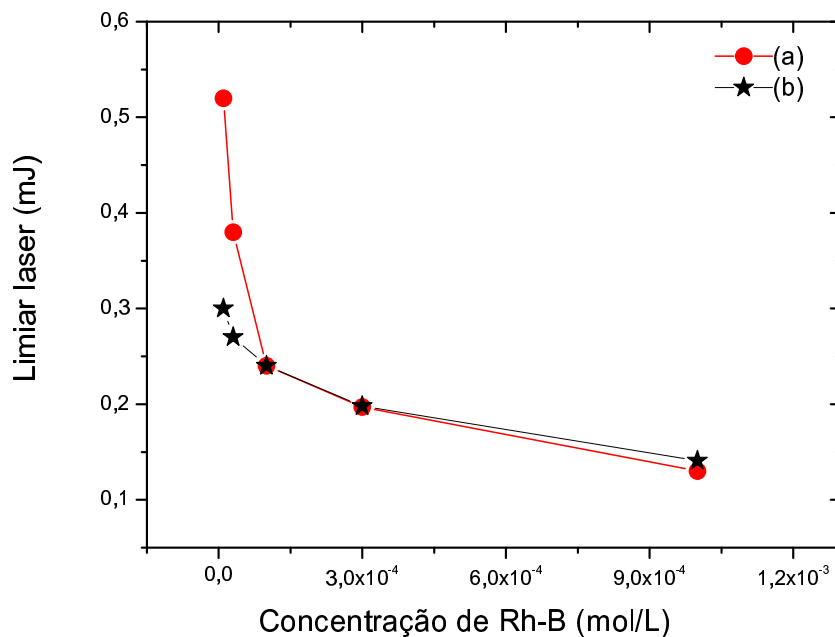


Figura 8.8: Dependência do limiar laser com a concentração de rodamina B. A densidade do meio espalhador é igual a  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (a) e  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  (b).

Com base nos resultados apresentados, podemos estabelecer uma condição de

eficiência para o sistema e também escolher qual parâmetro torna-se mais viável na hora de montar o sistema *RL*. Assim, temos a liberdade de modificar a concentração de corante ou a densidade do meio espalhador, com o intuito de otimizar a emissão *Random Laser*.

### 8.1.2 Efeitos da variação da densidade de espalhadores no limiar laser

Para estudar o comportamento do limiar laser de meios espalhadores com ganho (*scattering gain media, SGM*) realizamos um estudo detalhado da influência da densidade de espalhadores na emissão tipo laser desses sistemas. Analisamos um conjunto de cinco amostras (ver tabela 7.2), e para cada uma delas estudando densidades de partículas (ver tabela 7.1). A dependência da intensidade de pico de emissão ( $I_p$ ) com a densidade de partículas ( $\rho$ ) é mostrada na figura 8.9. Observa-se que a  $I_p$  vai aumentando até um ponto máximo bem definido, após este ponto a  $I_p$  sofre um decréscimo à medida que aumenta  $\rho$ .

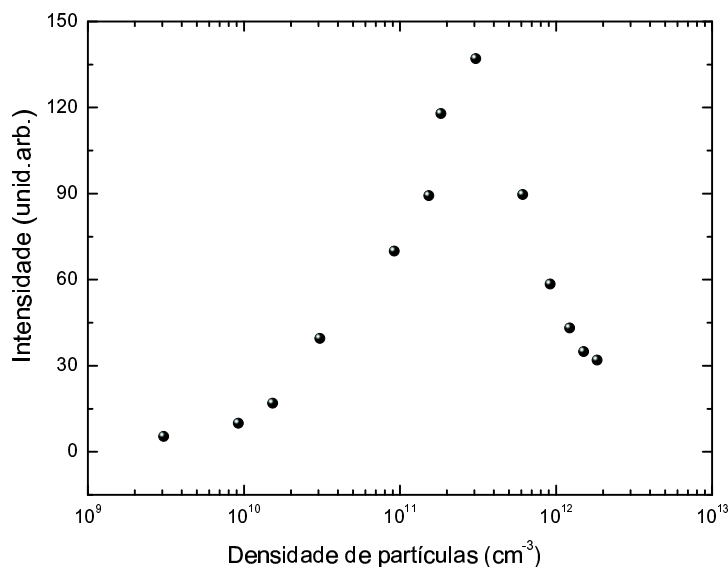


Figura 8.9: Emissão de intensidade de pico para uma solução de Rh-B diluída em metanol com partículas espalhadoras de  $TiO_2$ . A concentração de Rh-B é  $1 \times 10^{-4}$  mol/L e densidade de espalhadores é  $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ . A energia de bombeamento foi de 2 mJ.

O aumento na intensidade pode ser explicado com base nos processos de amplificação da emissão estimulada. Portanto, com o aumento da densidade do meio espalhador aumentamos também a realimentação do sistema que é realizada pelas partículas espalhadoras, pois as mesmas aprisionam a luz gerada por processos de emissão estimulada no interior da solução. Assim, o aumento da  $I_p$  está relacionado com o acréscimo de espalhadores no meio, mas essa relação só é válida até uma determinada densidade de partículas, que neste caso é  $\rho = 3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Esta densidade é a que fornece a maior eficiência de emissão para o sistema, mas ela varia com a concentração molar do corante e com o tipo de solvente utilizado. Portanto, para cada concentração de corante temos uma densidade de espalhadores que fornece uma maior eficiência de emissão.

O decréscimo da  $I_p$  está relacionado com comprimento de absorção difusivo ( $L_a$ ), pois com o aumento da densidade dos espalhadores a profundidade da penetração dos fótons na solução vai diminuindo devido ao fato que o meio vai se tornando mais denso com o aumento do número de espalhadores. Os parâmetros  $l_t$  e  $l_a$  são fortemente dependentes da densidade do meio espalhador, devido ao fato que esses parâmetros estão intimamente ligados às condições do meio. Por exemplo: quando há um acréscimo na densidade de partículas,  $l_t$  diminui e isto favorece os efeitos de absorção de fótons no meio, reduzindo o volume bombeado, o qual resulta em uma menor amplificação. Os efeitos de superfície são negligenciáveis, porque não têm um papel importante nestes sistemas, pelo fato que somente  $\sim 2\%$  das moléculas de corante podem ser distribuídas nas superfícies das partículas. Além disso, os resultados de Ahmed e colaboradores [49], mostram que não há nenhuma interação entre as moléculas de corante e o meio espalhador.

A dependência da largura de emissão com o concentração de espalhadores é mostrada na figura 8.10, em que podemos observar que a largura de linha sofre uma redução em seu valor à medida em que aumentamos a densidade de partículas.

O decréscimo da largura de linha como função da densidade de partículas é devido às longas trajetórias percorridas pelos fótons dentro do meio de ganho, ocorrendo uma amplificação mais forte, devido à emissão estimulada. Para densidades de partículas maiores que  $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , um sutil aumento da largura de linha pode ser observado.

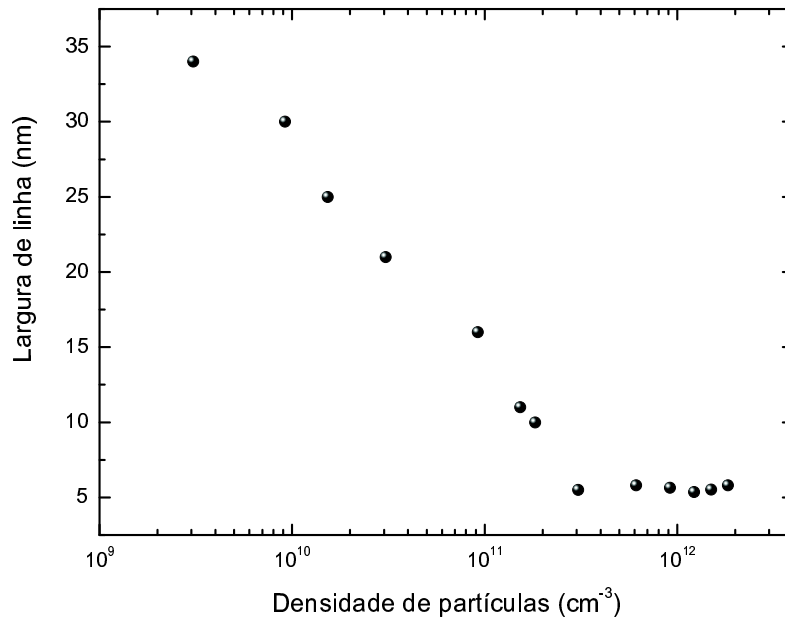


Figura 8.10: Largura de linha de emissão em função da densidade de partículas. Meio espalhador  $TiO_2$

A análise do comprimento de onda do pico de emissão em função da densidade de partículas é mostrada na figura 8.11. Observa-se que com o acréscimo do número de espalhadores o comprimento de onda sofre um discreto deslocamento espectral. Nessa figura, fica evidente que o comprimento de onda de pico aumenta com a densidade de partículas no meio de ganho. Essa observação pode ser explicada por efeitos de reabsorção dos fótons emitidos devido aos trajetos mais longos causados por múltiplos espalhamentos dentro do volume de ganho e pela alta concentração molecular do corante.

Resultado semelhante foi obtido por Zhang e colaboradores [50], no estudo do comportamento do pico de emissão com o aumento do número de espalhadores. Esses verificaram que um acréscimo de espalhadores numa solução de corante puro promove um deslocamento da fluorescência para região vermelha, e como consequência o comprimento de onda do pico de emissão laser também varia. Os mesmos explicaram esse resultado pelo mecanismo da reabsorção [50].

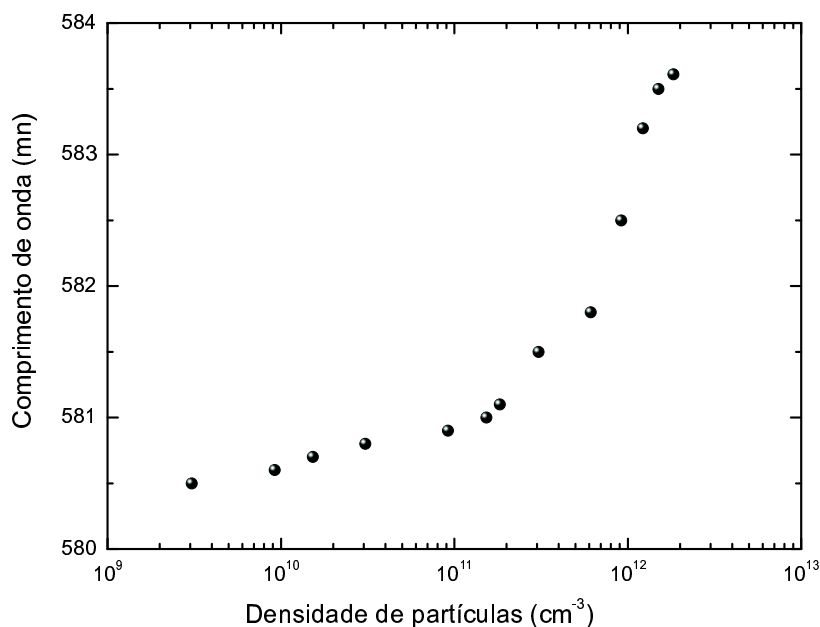


Figura 8.11: Comprimento de onda do pico de emissão em função da densidade de partículas. A concentração de Rh-B é  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L e densidade de espalhadores é  $3,0 \times 10^{11} cm^{-3}$ . A energia de bombeio foi de 2 mJ.

Nas figuras 8.12, 8.13 e 8.14, mostramos a dependência da FWHM com a fluência de bombeamento para diversas concentrações de corante, fixando as concentrações de corante e variando a densidade do meio espalhador em:  $3,0 \times 10^9 cm^{-3}$ ,  $1,5 \times 10^{10} cm^{-3}$ ,  $3,0 \times 10^{11} cm^{-3}$  e  $1,8 \times 10^{12} cm^{-3}$ . Na figura 8.12 a concentração de corante é fixada em  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L, na figura 8.13 é  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L. Para a figura 8.14 fixamos em  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

O intuito destas medidas é mostrar que as propriedades de emissão são alteradas de forma significativa frente à variação da densidade do meio espalhador, independente da concentração molar do corante. É claro que o balanço entre estes dois parâmetros (densidade de partículas e concentração de corante) vai tornar o sistema mais ou menos eficiente.

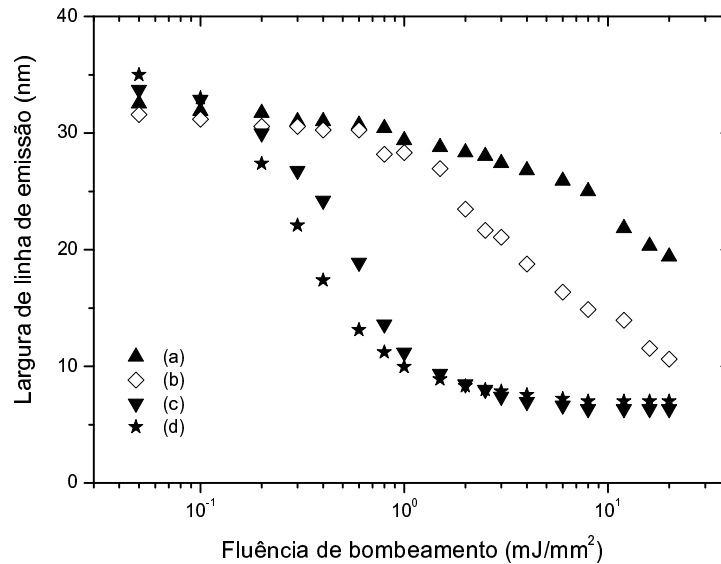


Figura 8.12: Dependência da  $FWHM$  com a fluência de bombeamento para concentração de corante de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L. E mostramos com concentrações de espalhadores de  $3,0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  ( $\blacktriangle$ ),  $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ( $\diamond$ ),  $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  ( $\blacktriangledown$ ),  $1,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  ( $\star$ )

Observamos nessas figuras que a densidade do meio espalhador é um parâmetro de grande influência na determinação da  $FWHM$ , pois à medida que é aumentada a densidade do meio espalhador vai-se diminuindo a  $FWHM$ . Verifica-se também que para energias de bombeamento acima de 15,0 mJ a  $FWHM$  tende a um valor constante para a maioria das soluções.

A redução da largura de linha ocorre porque com o aumento da densidade do meio diminui-se o livre caminho médio dos fótons dentro da solução, conseqüentemente aumentando os múltiplos espalhamentos dentro do meio, dessa forma a luz é mais difundida e os processos de amplificação tornam-se mais ativos.

A relação entre fluência de bombeamento e espectro de emissão do RL, nos fornece a informação sobre o limiar laser desses sistemas. Assim, para caracterizar o limiar de sistemas espalhadores com ganho, necessitamos de compreender como é a relação entre a densidade de espalhadores e a concentração de corante, pois estes estão associados a duas grandezas microscópicas que são, respectivamente, o livre caminho médio de transporte  $l_t$  e o comprimento de absorção  $l_a$ .

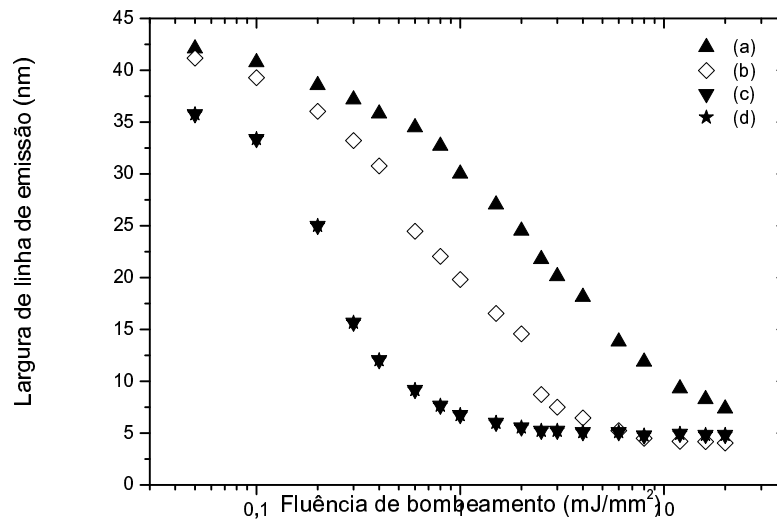


Figura 8.13: Dependência da  $FWHM$  com a fluência de bombeamento para concentração de corante de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L. E mostramos com concentrações de espalhadores de  $3,0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  ( $\blacktriangle$ ),  $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ( $\diamond$ ),  $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  ( $\blacktriangledown$ ),  $1,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  ( $\star$ ).

Outros parâmetros que temos que considerar são os que envolvem as propriedades das amostras, parâmetros geométricos como: diâmetro do feixe de bombeamento e a forma do volume de ganho, pois estes influenciam no limiar laser [15].

Os resultados apresentados mostram que o pico de emissão espectral, e a largura de linha do espectro de emissão podem ser alterados de forma significativa à medida que adicionamos espalhadores no meio de ganho. Com base nos resultados experimentais, podemos afirmar que existe uma intensidade de bombeamento ( $I_{thr}$ ) bem definida, acima da qual as características de emissão para o *Random Laser* mudam drasticamente. Isto pode ser observado, por exemplo, pelo colapso da largura de linha do espectro de emissão de 35,0 nm para 5,0 nm, próximo do limiar laser, para concentração de corante de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L e densidade de espalhadores igual à  $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Para determinar o limiar, usamos o mesmo método empregado na fig. 8.7. Os resultados das medidas do limiar laser (*threshold*) são apresentados na figura 8.15, onde o mesmo está em função da densidade de partículas.



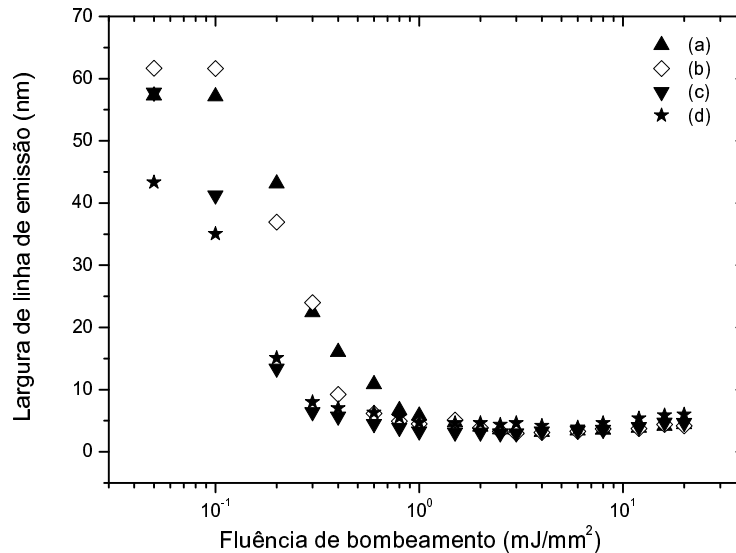


Figura 8.14: Dependência da  $FWHM$  com a fluência de bombeamento para concentração de corante de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L. E mostramos com concentrações de espalhadores de  $3,0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  ( $\blacktriangle$ ),  $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ( $\diamond$ ),  $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  ( $\blacktriangledown$ ),  $1,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  ( $\star$ )

Na figura 8.15, observa-se que o limiar é fortemente dependente da densidade do meio espalhador, pois com o aumento da densidade de partículas o limiar laser vai decrescendo até um determinado valor de densidade de partículas ( $1,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ). Para densidades maiores, observam-se pequenas flutuações no valor do limiar, tornando-se praticamente constante a partir da densidade de  $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , nesta análise a concentração de corante é fixada em  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L.

Analisando um meio com baixa densidade de partículas ( $3,0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ) verificamos que o mesmo necessita de um valor significativo de energia de bombeamento para promover a ação laser, o que é comprovado pela magnitude do limiar laser  $\sim 9,0$  mJ. Para uma densidade de partículas da ordem de  $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , obtemos um limiar (*threshold*) de  $\sim 0,5$  mJ. Com esse dado, constatamos que o meio precisa de uma energia de bombeio extremamente baixa para executar a emissão laser. Por consequência, observa-se que as propriedades de emissão laser são alteradas significativamente pelo aumento do número de espalhadores.

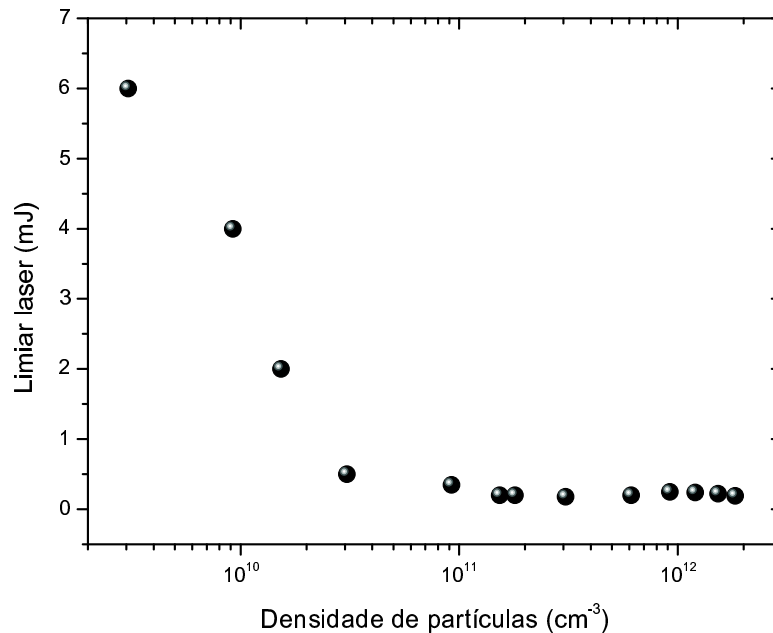


Figura 8.15: Limiar laser em função da densidade de partículas, a concentração de corante utilizada foi de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L.

Para um meio com número insignificante de espalhadores o elevado limiar laser pode ser explicado pela baixa ocorrência de múltiplos espalhamentos dentro do volume de ganho, pois com uma pequena densidade de partículas os fótons penetram mais no meio, aumentando o comprimento de penetração  $L_p$ . Dessa forma eles têm grande probabilidade de escapar da região de ganho prejudicando o mecanismo da ação laser. Portanto, a intensidade de bombeamento tem que ser suficiente para compensar as perdas do meio.

Analisando a equação 5.13 (capítulo 5), verificamos que devido à baixa concentração de espalhadores o comprimento da trajetória média total dos fótons dentro do volume de ganho é relativamente baixo. Isto faz com que os fótons permaneçam muito pouco dentro do volume de ganho, fazendo com que o sistema tenha que ser realimentado com uma energia de bombeamento satisfatória para mantê-los nesse volume, sendo a principal causa do elevado limiar laser.

Como foi mencionado anteriormente, para densidades de espalhadores mais el-

evadas o limiar laser vai diminuindo com o aumento do número de partículas no meio. Consequentemente, o comprimento de trajetória média total vai se tornando maior. Logo, os fótons ficam em sua grande maioria condicionados dentro do volume de ganho e a ocorrência de múltiplos espalhamentos tende a aumentar a eficiência do sistema. Observa-se que, a partir de uma determinada concentração de espalhadores, o limiar tende de forma discreta a um aumento em seu valor, isto se deve à condição de que estamos adicionando um número elevado de partículas no meio, dificultando a entrada dos fótons no meio de ganho, consequentemente diminuindo o comprimento de penetração. Portanto, precisamos de uma maior intensidade de bombeamento para realizar a ação laser.

Na figura 8.16, mostramos a dependência do limiar com a densidade do meio espalhador para três concentrações de corante ( $1,0 \times 10^{-5}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$  e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L). Os resultados mostram que o limiar de sistemas espalhadores com ganho são também fortemente dependentes da concentração molar do corante. Verificamos no gráfico (fig.8.16) que existe uma região de transição entre o regime semi-difusivo e o regime difusivo.

No regime semi-difusivo, temos a ocorrência de poucos espalhamentos, e consequentemente a eficiência de realimentação do sistema é baixa. Portanto, com base em nossos resultados experimentais, podemos caracterizar este como sendo precursor da ação laser. Em nossos experimentos, este regime é verificado quando a densidade do meio espalhador está na faixa de  $10^9$  a  $10^{10}$  partículas/cm<sup>3</sup>.

O regime difusivo é caracterizado pela alta realimentação do sistema, ou seja um meio fortemente espalhador. Sua eficiência pode ser confirmada pela mudança drástica da largura de linha do espectro de emissão (de 40,0 para 5,0 nm) e pela baixa energia do limiar laser ( $\approx 0,4$  mJ) para proporcionar a ação laser.

Uma análise que nos chamou a atenção foi o trabalho teórico de Pinheiro e sampaio [51], em que os autores utilizam um método numérico para investigar a dependência do limiar laser com número de espalhadores para o *Random Laser* difuso em três dimensões (3D). Os resultados teóricos obtidos por eles predizem que o limiar segue uma lei de potência dada por:

$$\Gamma_{limiar} \propto N^{-2/3} \quad (8.4)$$

onde N é o número de espalhadores no sistema.

Com base neste trabalho decidimos, investigar a validade desta lei de potência, tendo em vista que nossos resultados sobre o limiar e sua dependência com a densidade de espalhadores apresentam comportamento semelhante.

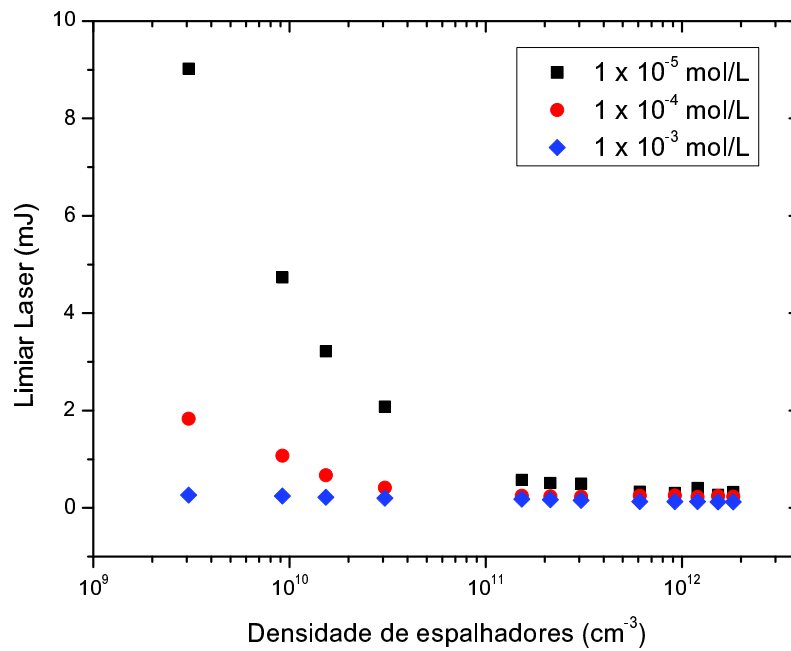


Figura 8.16: Limiar laser em função da densidade de partículas, para várias concentrações de corante:  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

Com o intuito de comparar os resultados experimentais com os obtidos teoricamente por Pinheiro e Sampaio [51], na figura 8.17 apresentamos os dados ajustados com a lei de potência. Observa-se que a inclinação das curvas são diferentes para cada concentração de corante.

De acordo com nossos dados experimentais, o modelo proposto por Pinheiro e Sampaio [51] é inadequado para explicar o comportamento do limiar quando estamos numa concentração de corante acima de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L. Assim, para concentrações  $\leq 10^{-5}$  mol/L, o resultado teórico torna-se válido, pois o processo dominante neste sistema são os múltiplos espalhamentos.

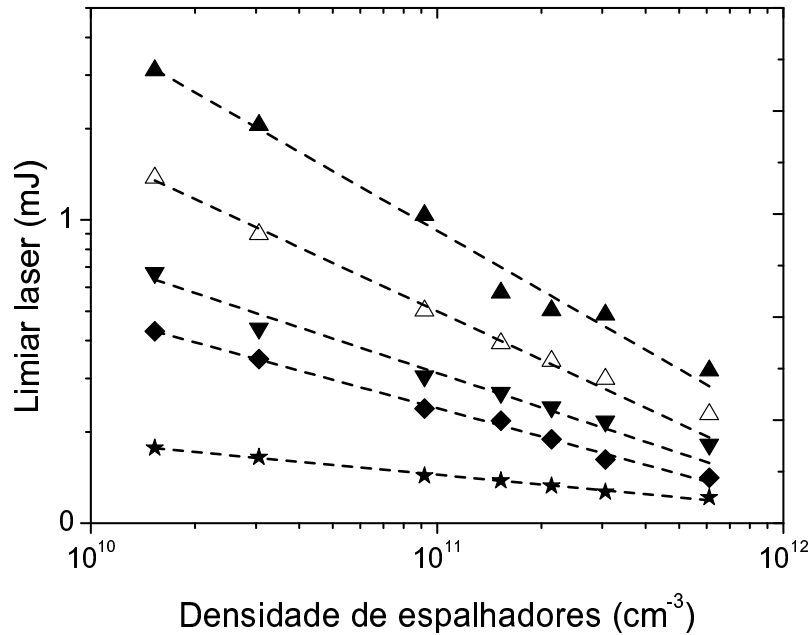


Figura 8.17: Ajuste dos dados experimentais pela lei de potência prevista teoricamente por Pinheiro e Sampaio [51], para várias concentrações de corante:  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L (▲),  $3,0 \times 10^{-5}$  mol/L (△),  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L (▼),  $3,0 \times 10^{-4}$  mol/L (◆) e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L (★).

Na tabela 8.2, podemos observar que o expoente  $\alpha$  varia com a concentração de corante e na concentração mais baixa a previsão teórica ( $\Gamma_{Thr} \propto N^{-2/3}$ ) se ajusta aos dados experimentais ( $\Gamma_{Thr} \approx N^{-0,65}$ ).

Concentração de corante (mol/L)	Expoente $\alpha$
$1 \times 10^{-5}$	0,65
$3 \times 10^{-5}$	0,62
$1 \times 10^{-4}$	0,46
$3 \times 10^{-4}$	0,37
$1 \times 10^{-3}$	0,13

Tabela 8.2: Valores para o expoente  $\alpha$  ajustados pela equação:  $\text{Limiar} \propto N^{-\alpha}$ .

Os principais motivos da discrepância entre os resultados teóricos e experimentais reside no fato que no modelo teórico os autores consideram que o volume de ganho é distribuído uniformemente dentro do sistema. Conforme apresentamos na tabela

8.1, os parâmetros relacionados com o ganho do sistema são alterados de forma significativa à medida em que variamos a concentração de corante. Com relação ao meio espalhador, a densidade é mantida constante, e o número de partículas é aumentado. Esta condição influencia de forma direta no sistema, pois isso equivale a modificar o tamanho do sistema, ou seja, variar o tamanho do sistema de tal forma a conservar a densidade constante. Outro fator importante é que neste modelo só leva em conta os processos de múltiplos espalhamentos, não levando em consideração processos de reemissão, reabsorção e formação de agregados moleculares [57] que são extremamente importantes para o estudo de concentrações de corante  $\geq 10^{-3}$  mol/L, pois são processos dominantes acima desta concentração.

Para caracterizar o limiar laser de sistemas espalhadores com ganho um modelo deve levar em consideração a dependência com a densidade espalhadores, bem como a influência da concentração de corante. Portanto, o limiar de sistemas *Random Laser* deve ser escrito como:

$$\Gamma_{limiar} = f(\rho, C) \quad (8.5)$$

onde  $\rho$  é densidade do meio e  $C$  a concentração de corante.

Na figura 8.18, mostramos a dependência do expoente  $\alpha$  com a concentração de corante. Nesta gráfico, fica evidente que o limiar laser de sistemas espalhadores com ganho só é completamente caracterizado quando levamos em consideração a influência da concentração molar do corante. Os dados apresentados nesta figura são ajustados por uma equação empírica dado por:

$$\Gamma_{limiar} \propto N^\alpha \quad (8.6)$$

onde  $\alpha$  é o expoente apresentado na tabela 8.2, sendo descrito como:

$$\alpha = \frac{-2/3}{(1 + (C/C_0))} \quad (8.7)$$

onde  $C_0$  é o parâmetro de ajuste,  $C$  é a concentração de corante.

Substituindo 8.6 em 8.7 temos:

$$\Gamma_{limiar} \propto N^{-\frac{2}{3(1+\frac{C}{C_0})}} \quad (8.8)$$

Esta é equação empírica para o limiar laser.

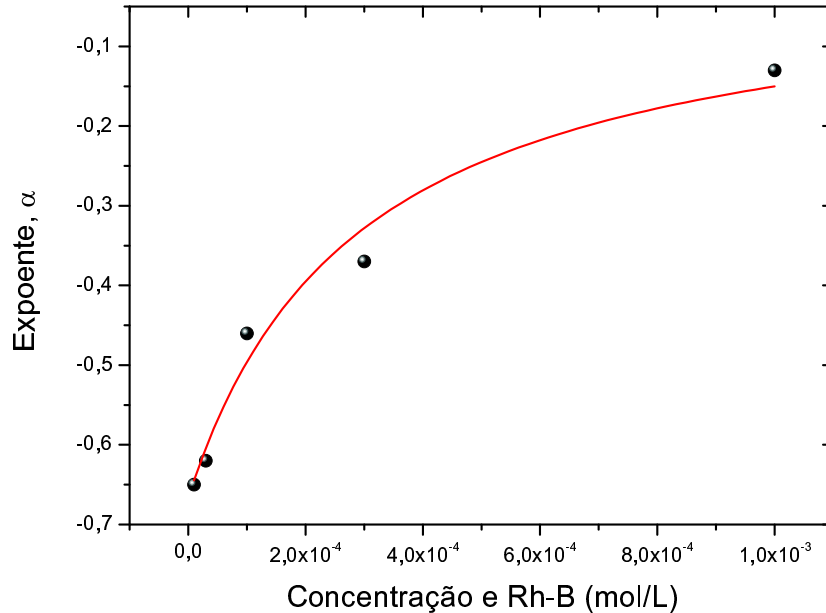


Figura 8.18: Dependência do expoente  $\alpha$  com a concentração de corante. O ajuste (linha contínua) foi feito usando a equação 8.8.

De acordo com os resultados apresentados na fig. 8.18, podemos concluir que o limiar laser deve ser escrito como função da concentração do corante e da densidade do meio espalhador. Observando, a equação 8.8 verificamos que para concentrações baixa de corante, isto é  $C \rightarrow 0$ , retornamos a equação original proposta por Pinheiro e Sampaio [51].

### 8.1.3 Eficiência da emissão *Random Laser* em soluções aquosas

Na literatura verificamos, que utilizar a água como solvente em soluções de corante favorece a formação de agregados do tipo H, não fluorescentes, que prejudica a emissão laser, pois os processos dominantes nesta configuração são os processos de decaimento não radiativo que extinguem a inversão de população necessária para a ação laser, tornando o sistema ineficiente. Mas, diante destas afirmações e comprovações, decidimos realizar medidas utilizando rodamina 6G diluída em água deionizada com partículas espalhadoras de  $TiO_2$ . Como já era esperado, comprova-

mos a baixa eficiência de emissão e constatamos que nesta configuração não geramos um espectro de emissão com características laser. Porém, utilizar água como solvente apresenta algumas propriedades vantajosas para o sistema como: alto calor específico, alta condutividade térmica produzindo no interior da amostra uma distribuição de temperatura estável e uniforme. Devido a estes fatores, as propriedades ópticas da amostra não sofrem grandes variações e isto é muito importante para nosso experimento, pois estamos constantemente bombeando a amostra com alta intensidade.

Nosso objetivo neste trabalho é resolver o problema da fraca eficiência laser em soluções aquosas. Uma maneira de fazer isso é conter a formação de agregados do tipo-H e promover a formação de agregados do tipo-J. Para tanto, temos que encontrar um composto que favoreça esta dissociação sem prejudicar a emissão laser. Fazendo uma busca minuciosa na literatura, verificamos que algumas configurações de laser de corante utilizam algum tipo de surfactante para inibir a formação de agregados sem prejudicar a eficiência laser [8]. Com base nesta informação testamos alguns surfactantes e corantes com intuito de ter um sistema otimizado. Depois de alguns testes de emissão de fluorescência, o surfactante escolhido foi o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e corante a rodamina 6G (Rh6G).

### **Soluções aquosas com partículas espalhadoras**

Neste experimento, utilizamos como meio de ganho rodamina 6G (Rh6G) de natureza catiônica na concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L diluídas em água deionizada. Preparamos dez soluções de Rh6G, em que adicionamos SDS em várias concentrações desde  $3,0 \times 10^{-3}$  mol/L até  $1,0 \times 10^{-1}$  mol/L, como meio espalhador utilizamos partículas de  $TiO_2$ , fixando a densidade das partículas em  $3,0 \times 10^{11} cm^{-3}$ . Este valor foi escolhido porque esta apresenta uma elevada eficiência de emissão para *RL*.

Na Figura 8.19, mostramos a evolução do espectro de emissão da largura de linha em função da fluência de bombeamento para uma solução e Rh-6G. Uma constatação importante que fizemos é que conseguimos mudar as propriedades de emissão com o aumento da concentração de SDS e que acima de uma concentração específica de SDS as mudanças no espectro de emissão de largura de linha tornam-se mais acentuadas.



A concentração de SDS na qual estas mudanças ocorrem correspondem à concentração micelar crítica (CMC), que caracteriza uma transição no SDS de surfactantes para aglomerados de surfactantes, ou seja micelas. Estes agregados moleculares dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir da CMC formam grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Abaixo da CMC os surfactantes se encontram predominantemente na forma de monômeros, enquanto que em concentrações acima da CMC, as micelas possuem um diâmetro entre 3 a 6 nm o que representa de 30 a 200 monômeros [24]. O valor do CMC para o SDS é  $8,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

Com o aumento da concentração de SDS na solução, podemos observar a redução da *FWHM* para todas amostras, mas tornando-se mais acentuadas para concentrações de SDS acima da CMC. A eficiência máxima de emissão inicia em concentrações  $\geq 3,0 \times 10^{-2}$  mol/L, estado no qual a quantidade de micelas é suficiente para dissociar a maioria dos agregados presentes na amostra e reorientá-los de maneira a se ter agregados do tipo-J (fluorescente). O SDS interage fortemente com as propriedades de emissão, devido a este fato caracterizamos o limiar laser deste novo sistema em função da concentração molar de SDS, figura 8.19.

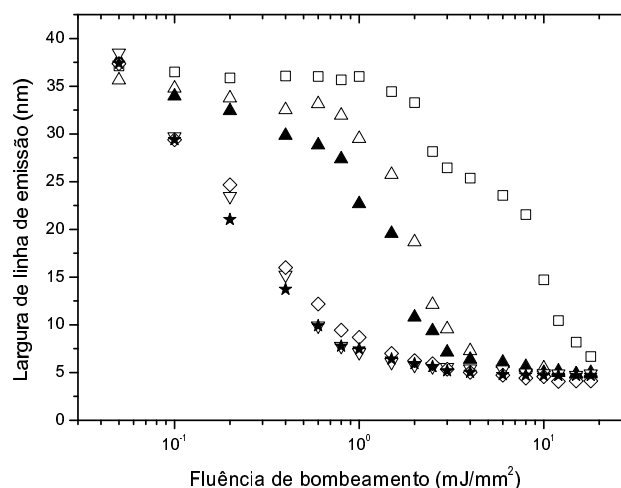


Figura 8.19: Evolução do espectro de emissão de largura de linha em função da fluência de bombeamento para algumas concentrações de SDS:  $8,0 \times 10^{-3}$  mol/L (□),  $9,0 \times 10^{-3}$  mol/L (△),  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/L (▲),  $4,0 \times 10^{-2}$  mol/L (▽),  $6,0 \times 10^{-2}$  mol/L (◇) e  $1,0 \times 10^{-1}$  mol/L (★).

A determinação do limiar laser segue o mesmo procedimento aplicado anteriormente para o *Random Laser* tradicional (fig. 8.7). Quando a concentração está abaixo da CMC, necessitamos de uma energia de  $\approx 16,0$  mJ para promover uma emissão com características laser, mas acima da CMC esta energia é reduzida para  $\approx 1,5$  mJ e com o aumento da concentração de SDS a energia de limiar torna-se praticamente constante.

De acordo com resultados apresentados fica evidente a forte interação do surfactante SDS com as moléculas de Rh-6G, esta interação atua de forma a promover a ação laser do sistema *RL* em soluções aquosas. Diante dos resultados, conseguimos resolver o problema da baixa emissão de fluorescência para soluções de Rh-6G + água. Porém, temos que verificar se a eficiência laser do sistema é satisfatória quando comparada com a emissão *RL* tradicional.

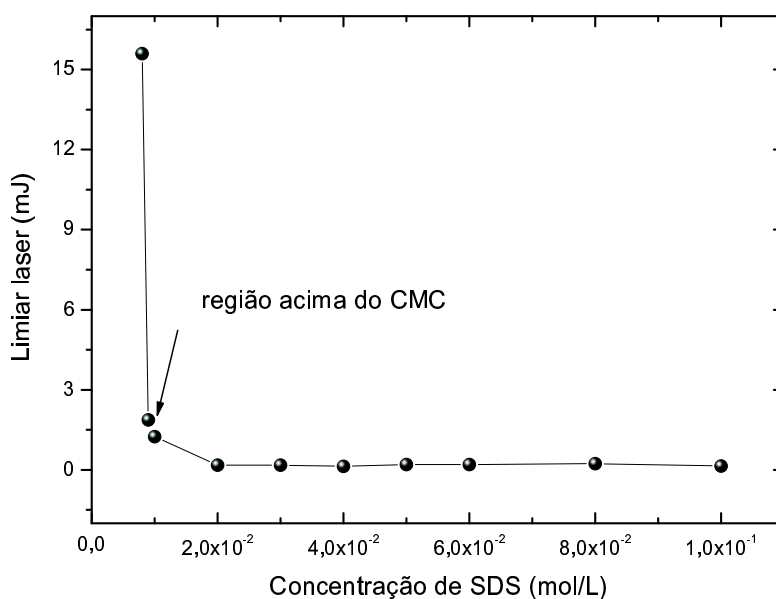


Figura 8.20: Limiar laser para *Random Laser* em soluções aquosas.

Na figura 8.21, apresentamos a comparação entre duas soluções utilizando solventes diferentes, com densidade do meio espalhador fixada em  $3,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Na curva (a) utilizamos como solvente o etanol e na curva (b) o solvente é a água deionizada. A metodologia empregada para análise desses dados foi deixar a amostra ex-

posta a uma energia de bombeamento fixa por sessenta minutos (60 min). Observa-se que a solução com etanol mantém sua intensidade de emissão praticamente constante durante todo o tempo de exposição. Porém, a solução com solvente água não consegue manter sua intensidade constante e inicia-se um processo de decréscimo da intensidade, mostrando que este sistema é instável e conseqüentemente não apresenta uma eficiência laser da ordem da emissão *RL* tradicional.

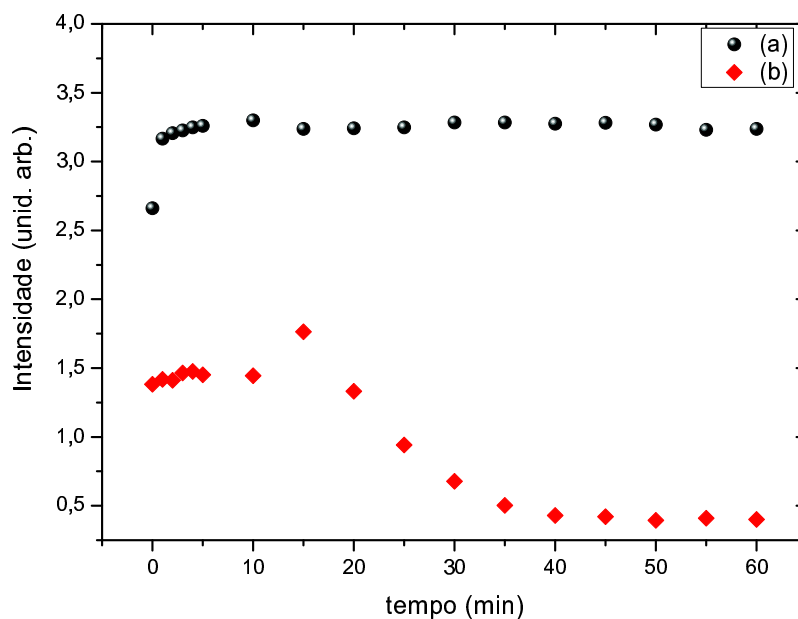


Figura 8.21: Evolução temporal da eficiência da emissão *RL* para duas amostras, uma utilizando como solvente o etanol e outra a água.

Estes resultados são explicados por processos químicos de degradação de moléculas e neste caso são considerados dois mecanismos: o de fotodegradação das moléculas do corante na presença de  $TiO_2$  e a oxidação por fotocatalise [65]. Na oxidação fotocatalítica,  $TiO_2$  é irradiado e excitado próximo a energia de 3,0 eV que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm. Esta é a energia necessária para induzir o processo de separação de cargas. Mas quando temos na solução corante e dióxido de titânio, estes são excitados pela luz visível, e esta interação promove um elétron para banda de condução do  $TiO_2$ , o qual conduz ao mecanismo de oxidação fotossensível.

Como, em nossos experimentos estamos, trabalhando na região da luz visível ( $\lambda = 532$  nm), a oxidação fotossensível está sendo considerada como o mecanismo responsável pela fotodegradação das moléculas R6G, assim consideramos que esta é a fonte causadora de nossa baixa eficiência laser.

A solução para este problema é inibir este mecanismo. Mas como o  $TiO_2$  é o agente catalisador dessa reação, o ideal é mudar o meio espalhador. Um trabalho que nos forneceu a informação necessária de qual composto escolher como meio espalhador foi o de Brito-Silva e colaboradores [66] onde os mesmos fazem a substituição de  $TiO_2$  por nano-partículas de sílica ( $SiO_2$ ). Mas sílica tem um baixo índice de refração ( $n = 1,46$ ) e o processo de espalhamento, que é responsável pela realimentação do sistema, é fraco. Portanto, este material não é interessante para nosso trabalho pois queremos partículas espalhadoras que forneçam um boa realimentação.

Em nossos experimentos resolvemos substituir as nanopartículas de  $TiO_2$  de índice de refração  $n = 2,7$  e diâmetro médio de 250 nm por nanopartículas de alumina ( $Al_2O_3$ ), de índice de refração  $n = 1,77$  e diâmetro médio de 300 nm. Observamos que os efeitos de fotodegradação não ocorrem, e um dos motivos é sua elevada energia do *gap* é  $\approx 9$  eV, comparada a rutila. Quando comparamos o índice de refração destes dois compostos verificamos que a alumina apresenta um baixo índice de refração e para compensar isto aumentamos a densidade de espalhadores no meio de  $10^{11}$  para  $10^{12}$  partículas/ $cm^3$ . Este fator é estimado pelo cálculo do comprimento de transporte da luz emitida nas amostras.

Os sistemas utilizados foram duas soluções de rodamina 6G: uma diluída em etanol e a outra em água deionizada mais SDS, ambas soluções com a mesma densidade de espalhadores e concentração de corante. O objetivo de preparar estas soluções é comparar a eficiência de emissão *Random Laser*. Nesta série de medidas que apresentaremos, a concentração de Rh-6G foi de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L e a densidade de partículas de  $Al_2O_3$  foi de  $4,0 \times 10^{12}$  partículas/ $cm^3$ .

Os espectros de emissão *Random Laser* para soluções com solventes etanol e água deionizada são mostrados na figura 8.22, a energia de bombeamento foi de 10,0 mJ. Observamos que os espectros são praticamente idênticos, exceto por um deslocamento para o vermelho, apresenta pela amostra de solução aquosa.

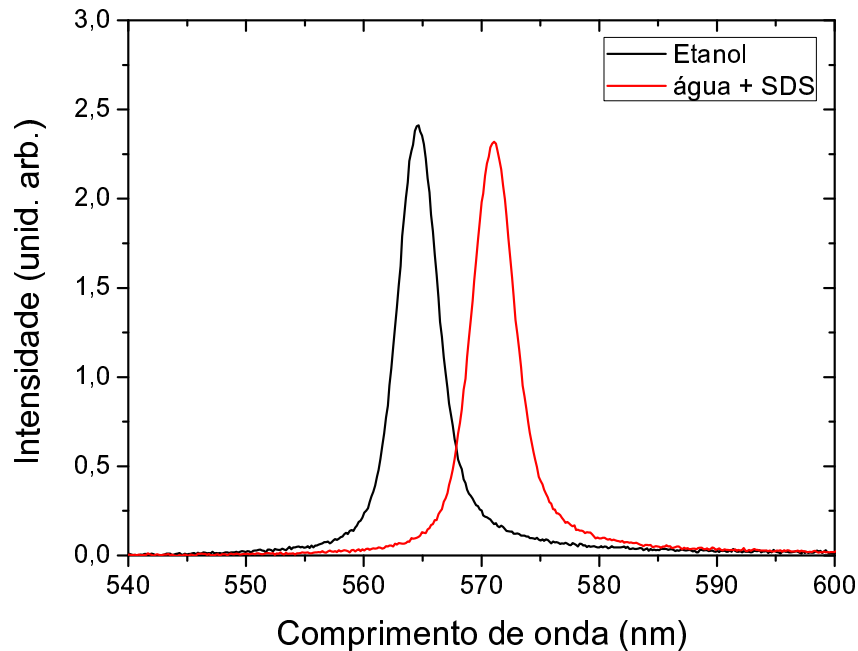


Figura 8.22: Emissão *Random laser* para Rh-6G diluída em etanol e água + SDS. O meio espalhador são partículas de  $Al_2O_3$ .

Analisamos o comportamento dos espectros de emissão frente à variação da energia de bombeamento, observamos uma pequena discrepância entre os picos de intensidade de emissão. Isto mostra que a substituição das partículas espalhadoras, proporcionou mudanças nas propriedades de emissão do *Random laser* em soluções aquosas. Na figura 8.23, temos a largura da linha em função da energia de bombeamento. Observando esta figura, confirmamos que a mudança das partículas espalhadoras alteraram drasticamente as propriedades de emissão laser.

Com bases nas figuras 8.22 e 8.23, podemos dizer que a  $Al_2O_3$  não interagem com as moléculas de corante na faixa de energia que estamos trabalhando, isto é, não observamos processos de fotodegradação para este sistema. Portanto, é possível gerar uma emissão com características lasers em soluções aquosas e sua eficiência é praticamente semelhante a do *Random laser* tradicional, ou seja que utiliza como solvente o etanol.

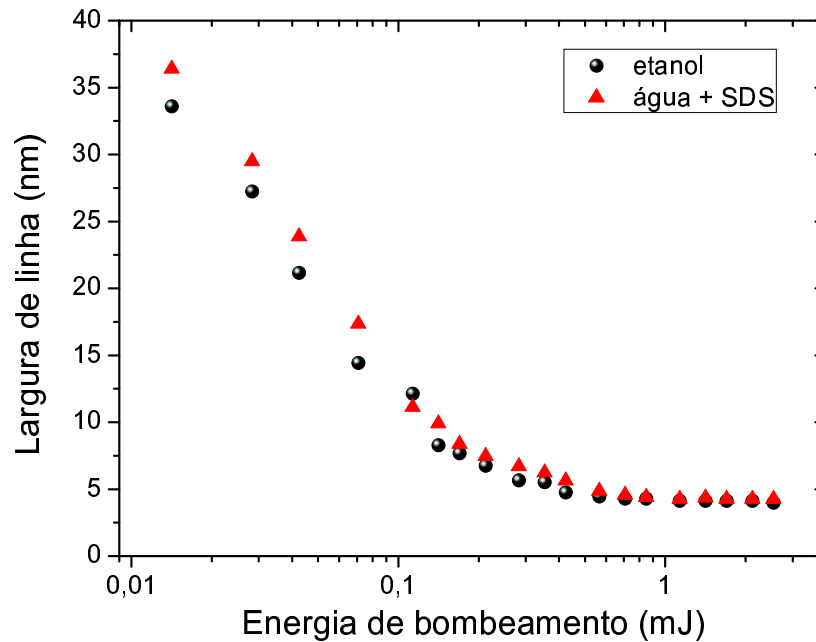


Figura 8.23: Largura de linha de emissão *RL* para Rh-6G diluída em etanol e água + SDS. O meio espalhador são partículas de  $Al_2O_3$ .

Em outra série de experimentos, investigamos a dependência da emissão *Random laser* com a concentração de SDS e analisamos o limiar laser para o *RL* em soluções aquosas. Na figura 8.25 mostramos a evolução espectral de amostras com diferentes concentrações de SDS (de 0,003 a 0,1 mol/L). A energia de bombeamento foi fixada em 10,0 mJ para todos os espectros.

À medida em que vamos aumentando a concentração de SDS tem-se um aumento na intensidade de emissão e um estreitamento na largura de linha. Verificamos que para baixas concentrações de SDS, os espectros são largos ( $FWHM \approx 50$  nm) e as intensidades máximas são muito baixas. Acima de uma determinada concentração, ocorre uma rápida redução da largura de linha e um aumento da intensidade do pico é observado. A concentração na qual ocorre esta mudança drástica no espectro de emissão é um pouco acima da concentração micelar crítica do SDS.

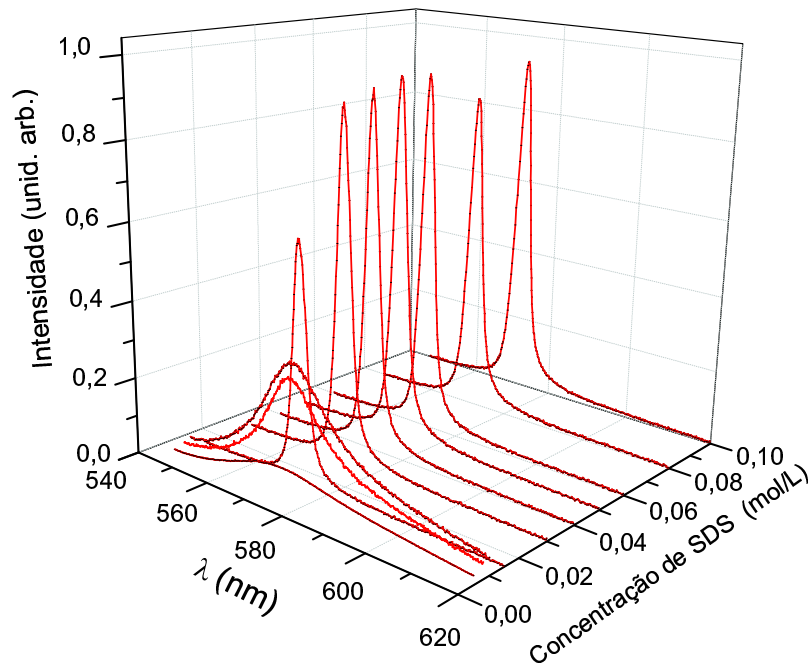


Figura 8.24: Dependência da evolução espectral com o aumento da concentração de SDS.

Na figura 8.25, apresentamos a análise da energia do limiar laser ( $E_{thr}$ ) em função da concentração de SDS ( $C$ ). Os dados experimentais são ajustados por uma função empírica que relaciona a dependência  $E_{thr}$  com a  $C$ , esta equação é escrita como:

$$E_{thr} = \frac{A}{C - C_0} + E_0 \quad (8.9)$$

onde  $E_0$  é o valor limite da energia do limiar obtida em altas concentrações de SDS,  $A$  e  $C_0$  são parâmetros de ajuste. Os parâmetros ajustados são  $A = 0,0022$  mJ mol/L,  $E_0 = 0,16$  mJ, e  $C_0 = 9,8 \times 10^{-3}$  mol/L.

O valor encontrado para  $C_0$  é próximo do valor da literatura para a concentração micelar crítica (CMC) do SDS em água pura ( $8,1 \times 10^{-3}$  mol/L) [68]. Assim, podemos concluir que o SDS é o agente da desagregação das moléculas do corante laser, e conseqüentemente proporciona um aumento na eficiência quântica de corantes, que ocorre após a transição fase micelar.

O comportamento apresentado pelo limiar laser frente à variação da concentração de SDS pode ser relacionado com os resultados obtidos por Peterson e colaboradores

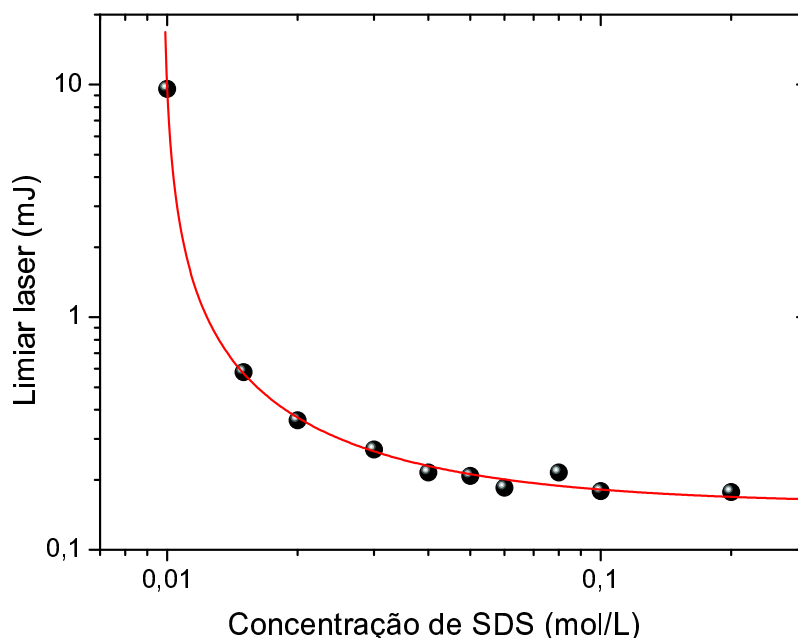


Figura 8.25: Energia do limiar laser em função da concentração de SDS.

[69] e Weber [70] em suas investigações sobre o comportamento do limiar laser de lasers de corante em função da concentração molar do corante. Os mesmos mostram que existe uma dependência do limiar com o aumento da concentração de corante, analisam vários parâmetros que influenciam na emissão laser. Com base neste trabalho, adaptamos à equação proposta por Weber a nossa situação e caracterizamos o limiar laser de sistemas tipo *Random laser*.

#### 8.1.4 Efeitos do SDS na formação de agregados em rodamina 6G

Os resultados apresentados na seção anterior sugerem que o número de moléculas fluorescentes de Rh-6G aumenta com a concentração de SDS, em um intervalo acima da CMC. Para altas concentrações de SDS, é observada uma saturação do efeito de desagregação, pois o número de agregados Rh-6G tende a zero. Para entender este comportamento, analisamos os espectros de absorção de varias soluções de Rh-6G mais SDS utilizando com solvente a água deionizada.



Os resultados dos espectros UV-VIS das soluções aquosas de corantes + SDS apresentam características fortemente dependentes da concentração. Essas variações são atribuídas à formação de agregados de acordo com:



onde M representa a molécula do corante e D os dímeros.

Os corantes por natureza exprimem forte tendência de formar agregados, principalmente em soluções aquosas. As constantes de equilíbrio de dimerização podem chegar a ser da ordem de até  $10^4$ , o que faz com que muitos corantes apresentem o equilíbrio deslocado no sentido da formação de agregados, mesmo em baixas concentrações  $\approx 10^{-4}$  mol/L. As constantes de agregação dependem do solvente, da temperatura e da força iônica do meio [71].

Nas figuras 8.26, 8.27, 8.28 e 8.29, apresentamos resultados dos espectros de absorção para soluções aquosas compostas por Rh-6G + SDS. Nesta série de medidas, fixamos a concentração de corante em  $1 \times 10^{-4}$  mol/L e variamos a concentração de SDS. Observando as figuras mencionadas podemos observar a forte influencia do SDS na formação de agregados fluorescentes.

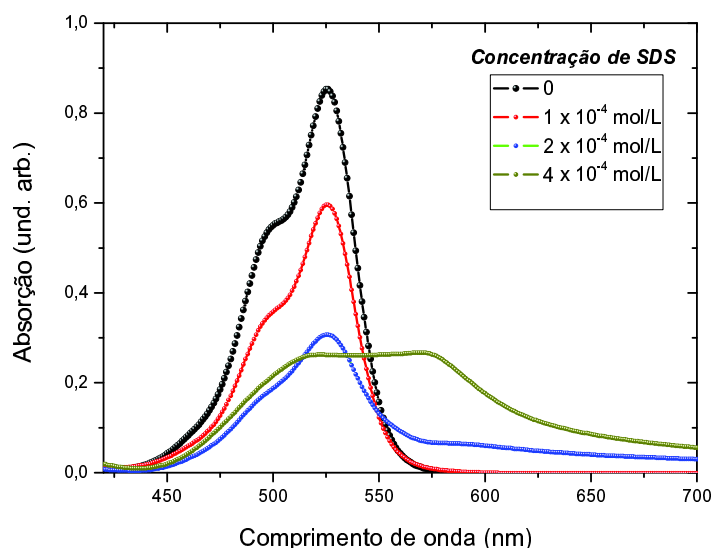


Figura 8.26: Espectros de absorção de soluções aquosas com Rh-6G pura e com SDS.

Um fato interessante que ocorre quando estamos trabalhando com concentrações muito abaixo da CMC (fig.8.26 e 8.27) é que o processo de formação de agregados proporciona a formação de agregados do tipo H (dímeros do tipo H) com um comprimento de onda de emissão de  $\approx \lambda_D = 570$  nm. Mas conforme aumentamos a concentração de surfactante inicia-se um mecanismo de transição entre os agregados, pois o dímero H vai desaparecendo e dando origem ao dímero do tipo J que é fluorescente e aumenta a eficiência de emissão do sistema.

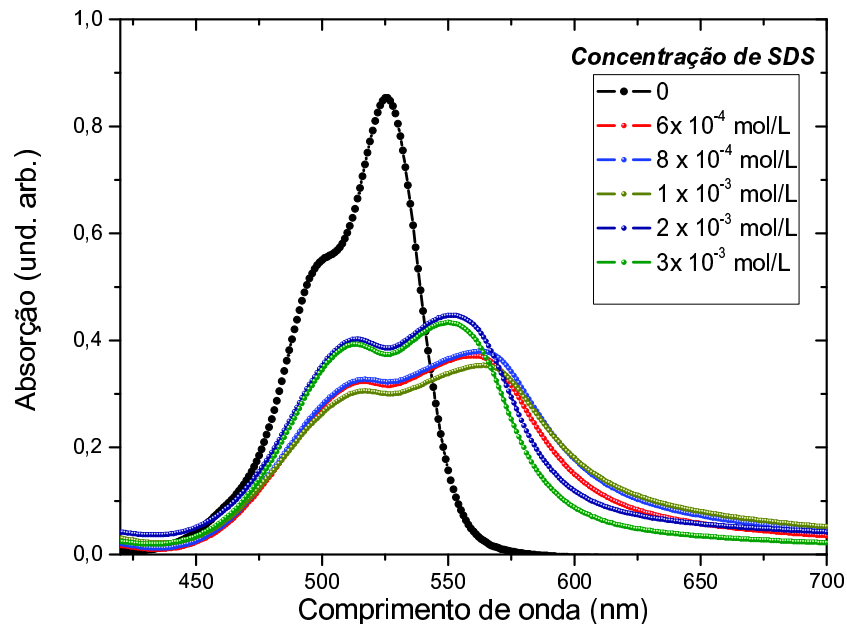


Figura 8.27: Espectros de absorção de soluções aquosas com Rh-6G pura e com SDS.

Discutimos anteriormente que a emissão *Random laser* de soluções aquosas é dependente da concentração de surfactante. Assim, quando as soluções têm baixas concentrações de SDS a eficiência de emissão é muito baixa, o que pode ser observado na figura 8.24. Relacionando esta figura com as figuras 8.26 e 8.27, podemos explicar a baixa eficiência de emissão: para concentrações de SDS muito abaixo da CMC ( $\leq 3 \times 10^{-3}$  mol/L), as moléculas de surfactante se encontram na forma de monômeros e estes não conseguem alterar de forma significativa as propriedades de emissão do corante.

Para concentrações  $\leq 3 \times 10^{-3}$  mol/L os surfactantes não conseguem dissociar por completo as moléculas de corante que se encontram na forma de dímeros não fluorescentes.

Nas figuras 8.28 e 8.29 mostramos os efeitos do SDS no espectro de absorção para concentrações próximas e acima da CMC. Constatamos que a medida que a concentração de SDS se aproxima da CMC, o comprimento de onda do espectro de absorção se desloca para o verde. Em concentrações acima da CMC, o comprimento de onda de emissão fica em torno de 533 nm e não sofre grandes variações com concentrações muito maiores que a CMC.

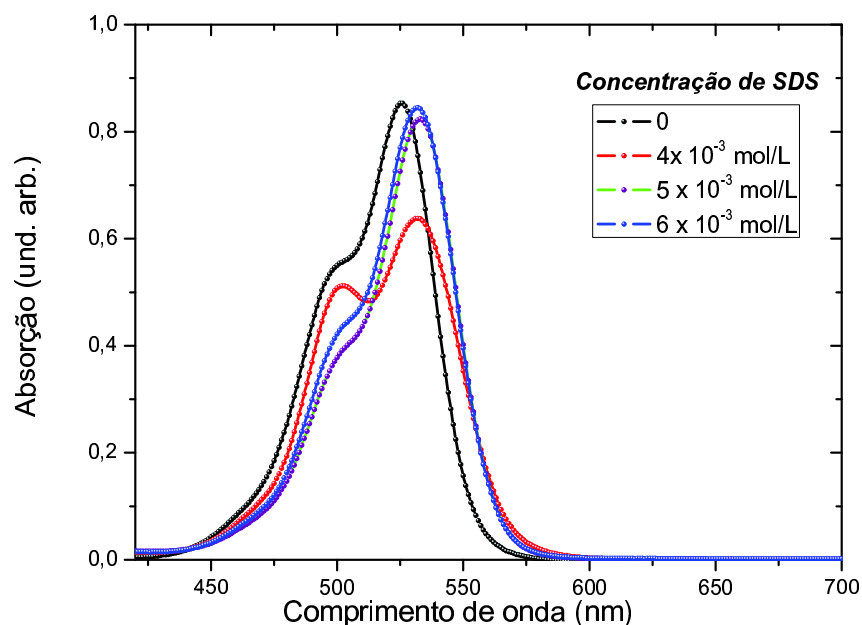


Figura 8.28: Espectros de absorção de soluções aquosas com Rh-6G pura e com SDS.

O aumento da concentração de surfactante na solução proporciona a formação de aglomerados de monômeros (micelas) de SDS, isto faz com que o sistema mude drasticamente as propriedades de emissão *Random laser*, pois nesta configuração as micelas do SDS interagem fortemente com as moléculas da rodamina, favorecendo a formação de agregados do tipo J (fluorescentes) o que proporciona um aumento significativo na eficiência laser.

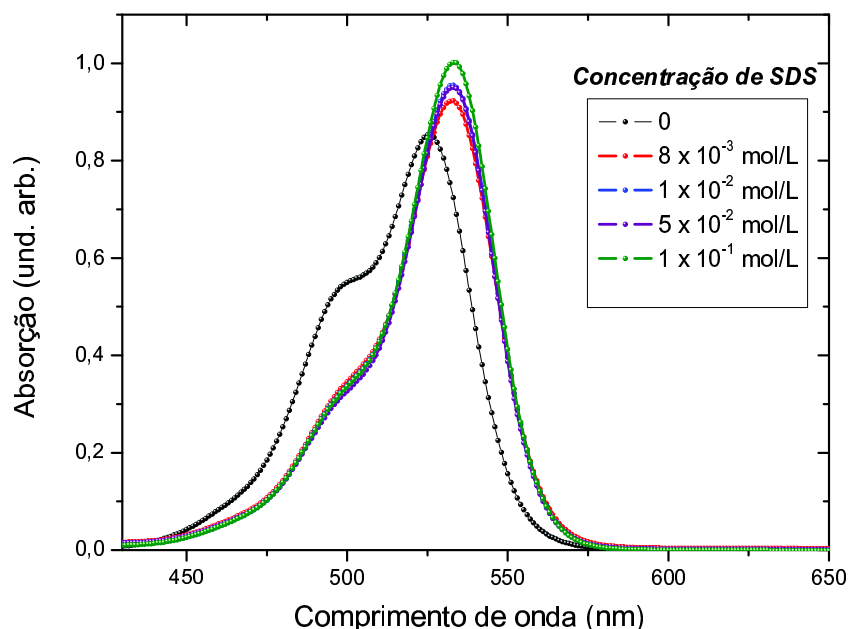


Figura 8.29: Espectros de absorção de soluções aquosas com Rh-6G pura e com SDS.

Nesta configuração (Rh-6G + SDS) a atração Coulombiana entre o surfactante aniônico e corante catiônico desempenha um papel decisivo no mecanismo de emissão *Random laser*. Pois os surfactantes são capazes de afetar a absorção eletrônica da maioria dos corantes [67]. Abaixo da CMC ocorre uma mudança espectral que indica a formação de complexos, entre corante e surfactante. Acima da CMC a alteração no comportamento espectral é o resultado da incorporação da molécula do corante à micela. A agregação do corante leva a um forte acoplamento da transição dipolos moleculares, ou seja, a interação eletrostática entre os dipolos de transição molecular faz a divisão de níveis de energia dos estados excitados das moléculas, enquanto o estado fundamental do dímero permanece duplamente degenerado [67].

O processo de dissociação das moléculas do corante inicia-se muito abaixo da CMC. Os efeitos do SDS podem ser observados em concentrações  $< 4 \times 10^{-3}$  mol/L (região premicelar). A interação do surfactante com o corante é suma importância, pois além de inibir a formação de agregados do tipo H, sua interação com as moléculas do corante leva a uma reorientação das unidades moleculares que formaram o

agregado, dando lugar à formação de dímeros fluorescentes.

O efeito do aumento da concentração de surfactante na solução é observado na figura 8.30, onde mostramos que o aumento da formação de monômeros na solução é proporcional à concentração de SDS. Os efeitos sobre a absorbância e a fluorescência se devem a um lento processo de agregação e a processos de precipitação. Estes efeitos são mais efetivos ao redor da região premicelar e em moléculas de carga oposta, corante catiônico (Rh-6G) e surfactante aniônico (SDS).

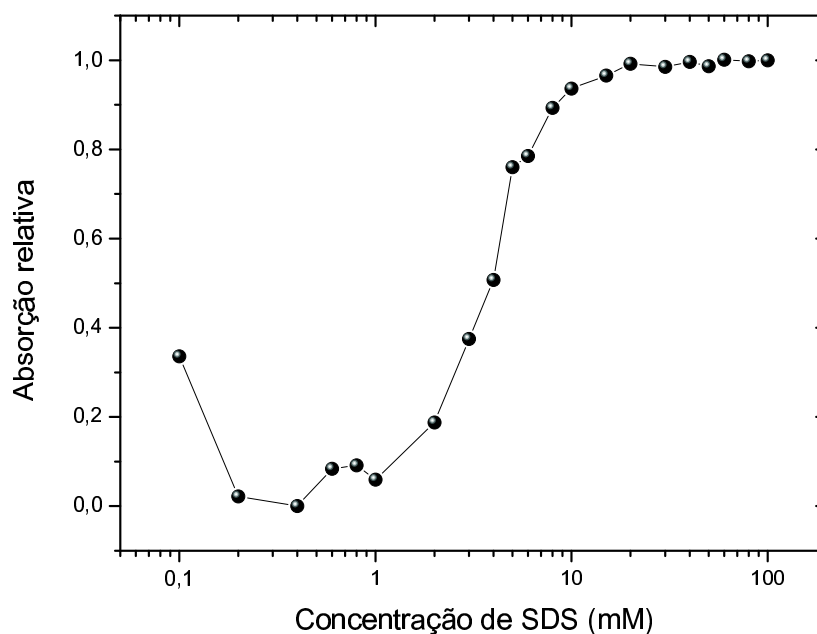


Figura 8.30: Dependência dos monomeros em função concentração de SDS, absorção normalizada em 533 nm para o monomero.

Finalizando a Tese, no próximo capítulo apresentamos as conclusões e as perspectivas de trabalhos.

## Capítulo 9

### Conclusões e Perspectivas

Concluimos esta tese fazendo um resumo geral dos resultados experimentais, destacando as observações mais importantes e como estas podem ajudar no entendimento de algumas propriedades do sistema *Random laser*. Com base neste foco, realizamos um estudo detalhado da dependência do limiar laser de meios espalhadores com ganho frente à variação de parâmetros do sistema, como por exemplo: a densidade de partículas ( $\rho$ ), a concentração de corante (C), o solvente utilizado e concentração de surfactante SDS ( $C_s$ ). Outro fato de grande importância é a nova configuração que introduzimos para meios espalhadores com ganho, o *Random laser em soluções aquosas mais SDS*.

Na primeira etapa, investigamos experimentalmente a influência da densidade de espalhadores e da concentração molar de corante no limiar laser de meios espalhadores com ganho. Fizemos estudos sistemáticos da largura de linha do espectro de emissão em função da densidade de espalhadores e constatamos que o limiar laser diminui com o aumento da densidade de espalhadores seguindo uma dependência de lei de potência, do tipo  $\Gamma_{thr} \propto N^\alpha$ , onde N é a densidade de espalhadores no meio. Porém, esta lei só é válida para uma concentração fixa de corante, ou seja se variamos a concentração de corante mudamos o valor do expoente. Assim,  $\alpha$  é função da concentração de corante. Esta constatação pode ser observada na figura 8.18 e na tabela 8.2. Com estes, resultados concluimos que o limiar laser é fortemente dependente da densidade do meio espalhador, bem como da concentração molar do corante. Assim, para se otimizar as propriedades de emissão temos que considerar estas duas grandezas, pois implicam de forma direta no mecanismo da ação laser.

Quando a concentração de corante é  $\approx 10^{-5}$  mol/L ou menor, a eficiência laser de emissão é fortemente relacionada com a variação da densidade de espalhadores no meio, sendo estes responsáveis pela ação laser. Nesta situação extrema, o modelo proposto por Pinheiro e Sampaio [51] é válido, pois os processos dominantes são os múltiplos espalhamentos gerados no interior da amostra. No outro extremo, onde a concentração de corante,  $\approx 10^{-2}$  mol/L, a eficiência laser emissão do sistema está intimamente relacionada com o comprimento de amplificação  $l_{amp}$  e com comprimento de ganho  $l_g$ , mesmo para uma alta densidade de espalhadores. Esta conclusão é verificada nas figuras 8.5 e 8.6., onde observamos que para concentração de corante de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L a variação largura de linha de emissão é praticamente zero quando mudamos a densidade do meio espalhador de um regime de fraco espalhamento para um regime extremamente espalhador.

Na segunda etapa desta tese, caracterizamos o limiar laser do *random laser* em soluções aquosas e demonstramos que é possível gerar uma emissão laser eficiente, praticamente da ordem da emissão laser do *random laser* com solvente etanol. Podemos observar este fato nas figuras 8.23 e 8.24 onde comparamos os dois sistemas. A composição dessa nova configuração utiliza como meio de ganho Rh-6G, diluída em água deionizada mais o surfactante SDS, e como meio espalhador nanopartículas de alumina,  $Al_2O_3$ .

Os corantes de família da rodamina por natureza têm a tendência a formar agregados em solução e quando estão na presença de soluções aquosas esta tendência é ainda maior. Os agregados que se formam em uma solução aquosa de rodamina são do tipo H e estes não são fluorescentes, de forma que a eficiência de emissão de fluorescência do sistema torna-se baixa prejudicando a emissão laser. Para resolver este problema adicionamos à solução o surfactante SDS, pois o mesmo inibe a formação de agregados, já que sua interação com as moléculas do corante leva a uma re-orientação das unidades moleculares, que formaram o agregado dando lugar à formação de dímeros fluorescentes. Os resultados sugerem que o número de moléculas fluorescentes de Rh-6G aumenta linearmente com a concentração de SDS, pelo menos em um intervalo acima da CMC. Para altas concentrações de SDS, uma saturação do efeito de desagregação é observada, pois o número de agregados Rh-6G tende a zero.

Antes de utilizar a  $Al_2O_3$  empregamos como meio espalhador nanopartículas de

$TiO_2$ , mas a eficiência de emissão, quando comparada ao *random laser* com etanol, era baixa, tornando o sistema deficiente. Na figura 8.22, fazemos uma comparação entre os dois sistemas. O motivo desta baixa eficiência é que as partículas de dióxido de titânio sofrem reações de fotocatalise na presença de água sob intensa irradiação luminosa. Essas reações de fotocatalise causam fotodegradação das moléculas de rodamina, conseqüentemente uma perda da eficiência de fluorescência do corante o que reflete na baixa eficiência de emissão laser.

Resolvemos este problema com o uso de partículas de alumina, mostrando que a fotodegradação de Rh-6G não é observada e a eficiência de emissão em soluções aquosas pode ser tão elevada como as apresentadas por soluções de etanol quando a concentração de SDS está acima da concentração micelar crítica.

Para o sistema *Random Laser* em soluções aquosas, investigamos também o comportamento do limiar em função da concentração de surfactante SDS. Com base nos resultados, mostramos que o limiar de laser é inversamente proporcional à concentração de SDS acima de uma determinada concentração (CMC). Observamos que próximo acima do CMC, os espectros de emissão de largura de linha sofrem mudanças drásticas em seu comportamento, isto é, redução da largura de linha. A dependência do limiar com a concentração de SDS apresenta um comportamento semelhante ao observado em experiências do limiar de laser de corante em função da concentração de corante.

Finalmente, como perspectivas de trabalhos, temos:

↔ Realizar simulações ou cálculos numéricos, que levem em conta explicitamente, não somente a densidade de espalhadores, mas também a concentração do corante.

↔ Para resolver o problema de fotodegradação das moléculas de corante na presença de  $TiO_2$ , podemos recobrir as partículas de dióxido de titânio com alumina. Assim teríamos a eficiência de espalhamento do  $TiO_2$  e evitaríamos o contato do mesmo com a solução.

↔ Investigar mais detalhadamente os processos físico-químicos, que atuam na formação de agregados moleculares. Nesta linha de trabalho, podemos testar outro surfactante e verificar sua influencia na emissão laser do corante.



## Referências Bibliográficas

- [1] Breck Hitz, J. J. Ewing and Jeff Hecht., *Introduction to Laser Technology* 3rd ed - The Institute of Electrical and Electronics Engineers. Inc. New York (1991) - ISBN 0-7803-5373-0.
- [2] Chang, S. W. *Principles of Lasers and Optics* Cambridge University (2005) - ISBN 0-978-0-521-64229-3.
- [3] Csele, Mark *Fundamentals of Light Sources and Lasers* (2004), ISBN 0-471-47660-9.
- [4] Bertolotti, Mario *Why was the laser invented so late?* ICO News letter **82** January (2010).
- [5] Yariv A., *Quantum Electronics*, Cap. 7, 8 e 9 - 3rd, ISBN: 0-471-60997-8.
- [6] Bagnato V. S. *Os fundamentos da luz laser* SBF, São Paulo, **2** (2001).
- [7] F. J. Duarte, J. A. Paisner, and A. Penzkofer, "Dye lasers" *Appl. Opt.* **31**, 6977-6978 (1992).
- [8] Schafer, F. P., *Topics in Applied Physics, Dye Lasers* Springer **1**, (1973).
- [9] Letokhov, V. S., *Sov. Phys.-JETP* **8**, 262-265 (1967).
- [10] Letokhov, V. S., *Sov. Phys.-JETP* **26**, 835-838 (1968).
- [11] Lawandy, N. M., Balachandran R. M., Gomes A.S.L., e Sauvain E., *Nature (London)* **368**, 436-438 (1994).
- [12] Lawandy, N. M., *Phot. Spec.*, **119**, 15-19 (1994).

- [13] Balachandran R. M., Lawandy N. M., e Moon J. A., *Opt. Lett.* **22**, 319-321 (1997).
- [14] Van der Mark, M. B., *Propagation of light in disordered media: A search for Anderson localization*, University of the Amsterdam, (1990).
- [15] Soest, G., *Experiments on random lasers*, University of the Amsterdam, (2001); ISBN: 90-6464-648-1.
- [16] Cao, H., Zhao, Y. G., Ong, H. C., Ho, S. T., Dai, J. Y., Wu, J. Y., e Chang, R. P. H., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3656-3658 (1998).
- [17] Cao, H., Wu, J. Y., Chang, S. H., e Ho, S. T., *Phys. Rev. E* **61**, 1985 – 1989 (2000).
- [18] Wiersma, D.S. and Cavalieri, S., *Phys. Rev. E* **66**, 056612 (2002).
- [19] Qinghai S., Liying Liu, Lei Xu, Yonggang Wu, and Zhanshan Wang., *Opt. Lett.* **34** 3-5 (2009).
- [20] Ali, M. A., Moghaddasi, J., Ahmed, S. A., *Journal. Opt. Soc. Am. B.*, **8**, 1807 – 1810 (1991).
- [21] Rosenthal, I., Peretz, P., Muszkat, K. A., *Journal. Phys.*, **83**, 353-355 (1979).
- [22] Cao, H. *Random Lasers: Development, Features and Applications.*, Optics and Photonics News, Vol. **16**, 24 – 29 (2005).
- [23] Nitshke M. e Pastore M. G., *Química Nova* **25**, 772 – 776 (2002).
- [24] Maniasso, N., *Química Nova* **24**, 1 87 – 93 (2001).
- [25] Filipe, Eduardo J. M. *Quando as moléculas se auto-organizam: micelas e outras estruturas supramoleculares.*, Fundação Calouste Gulbenkian (2006).
- [26] Maximiniano, F. A., *Micelas mistas de surfactantes Zwitteriônicos e Catiônicos: Propriedades Físico-Químicas e Efeito nas Cinética Reação Unimoleular - Tese de Doutorado USP-Instituto de Química* (2003).
- [27] H. Cao *Journal Phys. A.: Math. Gen.* **38**, 10497-10535 (2005).

- [28] Burin, A. L., Cao, H. and Ratner, M. A., Phys. B. **338**, 212 (2003).
- [29] Vaveliuk, P., de Brito Silva, A. M., e de Oliveira, P. C., Phys. Rev. A **68**, 013805 (2003).
- [30] Schawlow, A. L. and Townes, C. H., Phys. Rev. **112** 1940-1943 (1958).
- [31] Stitch, M. L., *Laser Handbook*, (Ed. Oxford,Amsterdan-Holanda 1987) **3**, pp. 291-304.
- [32] Wiersma, D. S., and Lagendijk Ad., Phys. Rev. E. **54**, 4256-4259 (1996).
- [33] Murray S., O. S, Marlan., Wills E. Lamb Jr., Cap 11, *Laser Physics*, Optical Sciences Center, University of Arizona. USA 1996.
- [34] Sajeev, J., e Gendi, P., Phys. Rev. A., **54**, 3642-3645 (1996).
- [35] Martorell, J., e Lawandy, N. M., Phys. Rev. **65**, 1877-1879 (1990).
- [36] Martorell, J., e Lawandy, N. M., Phys. Rev. **66**, 887-890 (1991).
- [37] Wiersma, D. S., van Albada, M. P., e Lagendijk, Ad., Nature (Londom) **373**, 203-206 (1995).
- [38] Balachandran R. M., e Lawandy N. M., Opt. Lett. **21**, 1603-1606 (1996).
- [39] Noginov, M. A., Caulfield H. J., Noginova N. E., e Venkateswarlu P., Opt. Commun. **118**, 430-435 (1995).
- [40] De Oliveira, P. C., McGreevy J. A., e Lawandy N. M., Opt. Lett. **22**, 700-703 (1997).
- [41] Sha, W. L., Liu, C. H., e Alfano, R. R., Opt. Lett. **19**, 1922-1924 (1994).
- [42] Balachandran, R. M., e Lawandy N. M., Opt. Lett. **20**, 1271-1273 (1995).
- [43] H. Cao, Waves in Random Media, Topical Review **13**, 1 (2003).
- [44] Metropolis, N., e Ulam S., J. Amer. Stat. Assoc. **44**, 335 (1941).
- [45] Casahwell, E. D., e Everett, C. J. *A Practical Manual on the Monte Carlo Method for Random Walk Problems* Pergamon Press, New York, (1959).

- [46] Groenhuis, R. A. J., Ferwerda, H. A., e Ten Bosch J. J., Appl. Opt. **22**, 2456-2459 (1983).
- [47] Beckering G. S. J., e Haarer D., Opt. Lett. **18**, 1427-1430 (1997).
- [48] Soest, G., Tomita M., e Lagendijk Ad., Opt. Lett. **24**, 306-310 (1999).
- [49] Ahmed, S. A., Zhang, Z. W., Yoo, K. M., Ali, M. A., e Alfano R. R., Appl. Opt. **33**, 2746-2749 (1994).
- [50] Zhang, W., Cue, N., e Yoo, K. M., Opt. Lett. **20**, 961-964 (1995).
- [51] Pinheiro, F. A., e Sampaio, L. C., Phys. Rev. A., **73**, (2006).
- [52] Brandão Farias., J., A. Óptica - *Fundamentos e Aplicações*, Editorial Presença (Lisboa 1995).
- [53] Exciton. [www.exciton.com/laserdye](http://www.exciton.com/laserdye).
- [54] Trasferetti, C. B., e Davanzo, U. C., Quim. Nova. **24**, 94-96 (2001).
- [55] V. R. L. , Araki K., Silva de Oliveira D., e de Oliveira W., Quim. Nova. **25**, 490-494 (2002).
- [56] Mie scattering - [http : //omlc.ogi.edu/calc/mie\\_calc.html](http://omlc.ogi.edu/calc/mie_calc.html).
- [57] Arbeloa, F. Lopez, I. Lopez Arbeloa, T. Lopez Arbeloa, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, vol. 7, Academic Press, San Diego, (2001).
- [58] I. López Arbeloa and P. Ruiz Ojeda, Chem. Phys. Lett. **87**, 556-559 (1982).
- [59] M. Kasha, H. R. Rawls, and A. El Bayoumi, Pure Appl. Chem. **11**, 371-375 (1965).
- [60] W. L. Sha, C.-H. Liu, Feng Liu and R. R. Alfano, **21**, 1277-1280 (1996).
- [61] John, S. and Pang, G., Phys. Rev. A **54**, 3642-3645 (1996).
- [62] Wilhelm P. and Stephan, D., Journal of Photochemistry and Photobiology A. **185**, 19-23 (2007).

- [63] Rothenberger, G., Negus, D. K., Hochstrasser, R. M., *Journal. Chem. Phys.*, **79**, 5360-5366 (1983).
- [64] Selanger K. A., Falnes J., and Sikkeland T, *Journal Phys. Chem.* **81** 1960-1966 (1977).
- [65] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* **49**, (2004).
- [66] A. M. de Brito-Silva, A. Galembeck, A. J. J. Silva, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, *Random Laser Action in Dye Solution Containing Silica Nanoparticles* in XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, Brazil, 2009, Paper ID 1254-1.
- [67] H. Tajalli., A. Ghanadzadeh Gilania, M.S. Zakerhamidia, M. Moghadamb, *Spectrochimica Acta Part A* **72** 697-702 (2009).
- [68] K. J. Mysels, *Langmuir* **2**, 423-428 (1986).
- [69] Peterson, O. G., Webb, J. P., McColgin, W. C., and Eberly, J. H., *Journal. Appl. Phys.* **42**, 1917-1920 (1971).
- [70] Weber, J. Z., *Physik* **258**, 277-281 (1973).
- [71] Neumann, M. G., Gessner F., Cione A. P., Sartori, R. A., Cavalheiro, S. C., *Quim. Nova.* **23**, 6-10 (2000).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)